

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA NO TRÓPICO**  
**ÚMIDO**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DO**  
**BIOCARVÃO EM LATOSSOLO AMARELO DISTRÓFICO DA AMAZÔNIA**  
**CENTRAL**

**FELIPE DE JESUS PADILHA**

**Manaus, Amazonas**

**Maiο, 2017**

**FELIPE DE JESUS PADILHA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DO  
BIOCARVÃO EM LATOSSOLO AMARELO DISTRÓFICO DA AMAZÔNIA  
CENTRAL**

Orientador: DR. NEWTON PAULO DE SOUZA FALCÃO

Coorientador: Dr. Marcondes Silva e Silva

Dissertação apresentada ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Agricultura no Trópico Úmido.

**Manaus, Amazonas**

**Maiο, 2017**

P123 Padilha , Felipe de Jesus

Caracterização física, química e espectroscópica do biocarvão em Latossolo Amarelo distrófico da Amazônia Central / Felipe de Jesus Padilha . --- Manaus: [s.n.], 2017.  
xii, 53 f.: il.

Dissertação (Mestrado) --- INPA, Manaus, 2017.

Orientador: Newton Paulo de Souza Falcão

Coorientador: Marcondes Silva e Silva

Área de concentração: Agricultura no Trópico úmido

1. Terra Preta de Índio . 2. Carbono Pirogênico . 3. Fertilidade do Solo . I. Título.

CDD 631.41



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,  
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA NO TRÓPICO ÚMIDO

## DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO

Ata da Defesa Presencial de Dissertação de Mestrado de FELIPE DE JESUS PADILHA, aluno(a) do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Agricultura no Trópico Úmido, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, realizada no dia 05 de maio de 2017.

Aos 05 dias do mês de maio de 2017, às 09h30, na Sala de Aula do Prédio Novo do PPG-ATU, Campus III, INPA-V8, realizou-se a Defesa Pública da Dissertação de Mestrado, intitulada: “**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DO BIOCÁRVÃO EM LATOSSOLO AMARELO DISTRÓFICO DA AMAZÔNIA CENTRAL**” do(a) aluno(a) FELIPE DE JESUS PADILHA, sob a orientação do(a) Prof(a). Dr(a). Newton Paulo de Souza Falcão (INPA) e coorientação do(a) Prof(a). Dr(a). Marcondes Silva e Silva (INPA), em conformidade com o Artigo 52 do Regimento Geral da Pós-Graduação do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (MCTI-INPA) e Artigo 60 do Regimento Interno do PPG-ATU como parte de suas atividades para conclusão e obtenção do título de “**MESTRE EM AGRICULTURA NO TRÓPICO ÚMIDO**”. A Banca Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: SÔNIA SENA ALFAIA (INPA), AFRÂNIO FERREIRA NEVES JÚNIOR (UFAM), RENATO HENRIQUES DE SOUZA (UFAM). O Presidente da Banca Examinadora deu início à sessão, convidando os membros e o(a) Mestrando(a) a tomarem seus lugares. Em seguida, O Sr. Presidente informou sobre o procedimento do exame. A palavra foi facultada ao(a) Mestrando(a) para apresentar uma síntese do seu estudo e responder às perguntas formuladas pelos membros da Banca Examinadora. Após a apresentação e arguição pelos membros da Banca Examinadora esta decidiu por APROVADO O Certificado de conclusão do Curso de mestrado e o Diploma o aluno receberá somente o título após cumprir as exigências do Art. 54 do Regulamento Geral dos programas de Pós Graduação Stricto Sensu datado de 29 de fevereiro de 2008. Serão conferidos ao(a) aluno(a) após a apresentação, um prazo máximo de 30 (trinta) dias após a Defesa da versão definitiva contendo as modificações sugeridas pela Banca e impressa em 02 (duas) cópias e 1 (uma) cópia em meio digital (arquivo preferencialmente em .pdf, que inclua todo o texto, figuras e outras matérias que fazem parte da dissertação). Nada mais havendo, a sessão foi encerrada, foi lavrada a presente Ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Banca Examinadora.

### BANCA EXAMINADORA:

<u>Nome</u>	<u>Parecer</u>	<u>Assinatura</u>
SÔNIA SENA ALFAIA	<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado ( ) Reprovado	
AFRÂNIO FERREIRA NEVES JÚNIOR	<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado ( ) Reprovado	
RENATO HENRIQUES DE SOUZA	<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado ( ) Reprovado	

( ) com "Distinção" ( ) com "Distinção e Louvor"

Manaus (AM), 05 de maio de 2017.

Obs.:

1) INCLUIR REFERÊNCIAS QUE SUSTENTEM AS INFORMAÇÕES OBTIDAS MENCIONADAS. 2) APROFUNDAR A DISCUSSÃO DOS RESULTADOS COM BASE NOS DADOS APRESENTADOS

*Aos meus pais e às minhas irmãs; exemplo, orgulho e amor.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Newton Paulo de Souza Falcão, que acreditou em minha capacidade e me deu a grande oportunidade de conhecer um dos solos mais férteis do mundo, que são os solos de Terra Preta de Índio da Amazônia.

Ao meu coorientador Dr. Marcondes Silva e Silva pelo apoio incondicional e contribuição para meu crescimento profissional.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) em especial a Coordenação do PPG-ATU, Dr. Rogério Hanada e aos docentes do Programa que doam seu tempo e ensinamentos à ciência e tecnologia.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado.

Ao Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO-RJ), em especial aos Drs. Carlos Alberto Achete e Erlon Ferreira pelo apoio nas análises de Raman.

À Universidade Federal do Amazonas, em especial a Dayanne por ter contribuído com as análises de FT-IR e ao Prof. Paulo Couceiro.

A todos os técnicos do laboratório Temático de Solos e Plantas do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (LTSP – INPA).

Ao Grupo de Pesquisa Terra Preta Nova pelo apoio e as grandes histórias de vida de cada um, com os quais tive imenso prazer de compartilhar momentos felizes. Agradeço ao Rodrigo, Johnny, Romildo, Daniel, João, Ana Cecília e Danielle pelos conselhos científicos e boas risadas.

Aos meus colegas da turma de mestrado de 2015, sou imensamente grato a todos os momentos vividos aqui na Amazônia.

Aos meus amigos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro que mesmo longe não deixaram de sentir saudade e de acreditar em mim.

Aos técnicos Mozanei Trindade e Sandoval pelo apoio técnico, ajuda nas coletas de campo e análises laboratoriais.

À minha família. Agradeço ao meu pai Paulo Roberto Padilha e à minha mãe Maria de Fátima de Jesus Santos Padilha pelo incentivo ao estudo e pela educação que me foi dada. As minhas irmãs Flávia de Jesus Padilha e Juliana Padilha Freixo pelo apoio, calor e amor. Aos meus cunhados Fábio Freixo e Joseney Lira, e meus queridos sobrinhos Thanun, Txai, Thainá, Caio, Iago e Lia.

À minha namorada Thamila Bastos por enfrentar esses dois anos com bravura e também se tornar mestre.

*“Só há duas opções nesta vida: se resignar ou se indignar. E eu não vou me resignar nunca.”* **Darcy Ribeiro**



## RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi investigar o efeito das diferentes doses de biocarvão como um condicionador de solo. Os latossolos amazônicos são conhecidos pelo baixo nível de fertilidade e altos teores de óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e baixa atividade dos minerais de argila, predominando a caulinita. No entanto, são encontrados solos antropogênicos conhecidos como Terra Preta de Índio (TPI) que apresentam um grande potencial para o desenvolvimento de uma agricultura familiar sustentável. A maioria dos solos de TPI apresenta fragmentos de carbono pirogênico provenientes de alguma atividade antrópica. A presença desses fragmentos conferem melhorias nas características físicas, químicas e biológicas do solo. Visando reproduzir algumas características e propriedades desses solos antrópicos propôs-se adicionar biocarvão em Latossolo nas doses de 0, 40, 80 e 120 t ha<sup>-1</sup> (T0, T1, T2 e T3 respectivamente). O uso de ferramentas da Ciência de Materiais como a espectroscopia de FT-IR e Raman podem elucidar sobre a natureza da biomassa pirolisada e como ela pode interferir na fertilidade do solo. Além disso, pode esclarecer como o biocarvão contribui no aumento da capacidade de troca catiônica (CTC). Foi possível observar que os espectros de FT-IR foram semelhante entre os tratamentos e que o biocarvão apresenta cristalinidade semelhante aos carbonos de TPI como pôde ser visto pelos espectros Raman com valores na faixa de 2 a 8 nm. O biocarvão proporcionou um incremento nos teores de carbono orgânico e fósforo disponível, que na profundidade de 0-10 cm apresentaram os seguintes valores: no controle 12,29 g kg<sup>-1</sup> e 6,58 mg dm<sup>-1</sup> e no T3 os valores de 17,35 g kg<sup>-1</sup> e 9,41 mg dm<sup>-1</sup> com comportamento linear em relação à aplicação de biocarvão, tendo o mesmo comportamento para os valores de carbono total (CT), nitrogênio total (NT) e CTC.

Palavras-chave: Terra Preta de Índio; Carbono Pirogênico; Fertilidade do Solo.

## ABSTRACT

The objective of the present work was to investigate the effect of different doses of biochar as a soil conditioner. The Amazonian latosols are known for the low level of fertility and high levels of oxides and hydroxides of iron, aluminum and low activity of the clay minerals, predominating kaolinite. However, anthropogenic soils known as Terra Preta de Índio (TPI) are found that present great potential for the development of sustainable family agriculture. Most TPI soils contain fragments of pyrogenic carbon from some anthropogenic activity. The presence of these fragments improves the physical, chemical and biological characteristics of the soil. In order to reproduce some characteristics and properties of these anthropic soils, it was proposed to add biocarbon to Latosol at doses of 0, 40, 80 and 120 t ha<sup>-1</sup> (T0, T1, T2 and T3 respectively). The use of Materials Science tools such as FT-IR and Raman spectroscopy can elucidate the nature of pyrolysed biomass and how it can interfere with soil fertility. In addition, it can clarify how bio-carbon contributes to the increase of the cation exchange capacity (CEC), elucidation of its chemical characteristics and how it can act in the development of a sustainable agriculture model for the humid tropics. It was possible to observe that the FT-IR spectra were similar between the treatments and that the bio-carbon exhibits similar crystallinity to the carbons of TPI as could be seen by the Raman spectra. Bio-carbon provided an increase in the available organic and phosphorus levels, which in the 0-10 cm depth had the following values: in the control 12.29 g kg<sup>-1</sup> and 6.58 mg dm<sup>-1</sup>, and in T3 the values of 17.35 g kg<sup>-1</sup> and 9.41 mg dm<sup>-1</sup> with linear behavior in relation to the application of biochar, having the same behavior for the values of total carbon (TC), total nitrogen (NT) and CEC.

Keywords: Black Earth of Indian, pyrogenic carbon, soil fertility.



## SUMÁRIO

RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	x
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	3
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	5
2.1 Solos da Amazônia.....	5
2.2 Latossolo .....	6
2.3 Terra Preta de Índio (TPI) ou Terra Preta Arqueológica (TPA) .....	7
2.4 Biocarvão .....	8
2.5 Análises Espectroscópicas.....	10
4. OBJETIVOS .....	17
4.1 OBJETIVO GERAL .....	17
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
CAPÍTULO I.....	18
Abstract.....	19
Resumo .....	19
1. INTRODUÇÃO .....	21
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	23
2.1 Descrição da área de estudo .....	23
2.2 Histórico da área.....	23
2.3 Resíduos de biocarvão.....	25
2.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	26
2.5 Espectroscopia Raman .....	26
2.6 Carbono, Nitrogênio e Fósforo .....	27
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
3.1 Infravermelho por Transformada de Fourier - Grupos Funcionais e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) .....	29
3.2 Espectros Raman .....	33
3.3 Fósforo Disponível, Carbono Total e Orgânico e Nitrogênio Total .....	37
4. CONCLUSÃO.....	41
5. REFERÊNCIAS .....	42



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características químicas do solo em estudo. ....	23
Tabela 2. Características químicas dos resíduos de biocarvão. ....	25
Tabela 3. Principais grupos funcionais visualizados no FT-IR. ....	30
Tabela 4. . Médias da soma em $\text{cmolc} \cdot \text{kg}^{-1}$ de bases (SB), Capacidade de Troca de Cátions efetiva (t) e Capacidade de Troca de Cátions Potencial (T) do solo e a saturação por bases (V%) nas duas profundidades (0-10 e 10 - 20cm) em função das doses de biocarvão. ....	32
Tabela 5. Teores médios de fósforo nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm em função dos tratamentos. ....	37
Tabela 6. Curvas de regressão dos teores de fósforo e carbono orgânico nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm em função das doses de biocarvão. ....	38
Tabela 7. Teores médios de CO nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm em função dos tratamentos ....	39
Tabela 8. Teores de carbono total e nitrogênio total em função dos tratamentos. ....	39
Tabela 9. Teores médios de C Total e N Total em ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ....	40

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais classes de solos brasileiro na escala 1 : 5.000.000 (Embrapa 2014).	5
Figura 2. Perfil de Terra Preta de Índio. ....	8
Figura 3. Área experimental. ....	23
Figura 4. Esquema de delineamento experimental. ....	24
Figura 5. Resíduos de biocarvão.....	25
Figura 6. Homogeneização do solo com KBr. ....	26
Figura 7. Espectrômetro Alpha 300 WiTec Project. ....	27
Figura 8. Amostra de solo para coleta dos espectros Raman. ....	27
Figura 9. Trincheira para coleta das amostras de solo.....	28
Figura 10. Espectros observados através da análise de FT-IR. ....	29
Figura 11. Espectros de quatro amostras simples de solo: TPS (verde), LAF (azul), TQCL (vermelho) e TQRB (preto).....	31
Figura 12. Partículas de biocarvão a 60 µm analisadas por Raman. ....	33
Figura 13. Espectros Raman das partículas de biocarvão referente a cada tratamento. As bandas D e G estão indicadas. ....	34
Figura 14. (a) Partícula do biocarvão, (b) e (c) distribuição dos carbonos referentes à formação da banda G e D respectivamente. ....	34
Figura 15. Bandas D e G (Ribeiro-Soares et al. 2012). ....	35
Figura 16. (a) Remoção das linhas de base. (b) Ajuste de bandas. ....	36
Figura 17. Tamanho médio dos cristalitos. ....	36

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A maioria dos solos do Complexo Regional da Amazônia está situada em locais bem drenados conhecidos como solo de “Terra Firme”. As principais classes de solos de Terra Firme são os latossolos e argissolos, sendo grande parte desses solos de baixa fertilidade natural, com limitada capacidade de troca catiônica (CTC) e baixa atividade dos minerais de argila (Vieira e Santos 1987; Lepsch 2002; Vale Junior et al. 2011). O clima quente e úmido e o alto índice de precipitação pluviométrica, aliadas a textura muito argilosa podem promover o intemperismo e a lixiviação de nutrientes, o que torna esses solos suscetíveis a processos erosivos e com limitações para a agricultura. Entretanto, essas condições climáticas, associadas à alta temperatura e elevada umidade, aumenta a taxa de mineralização da matéria orgânica (Falcão et al. 2010).

No entanto existem solos com características distintas aos latossolos conhecidos como Terras Pretas de Índio (TPI's) ou Terras Pretas Arqueológicas (TPA's), que por sua vez são solos de coloração escura com presença de artefatos arqueológicos como cerâmicas e artefatos líticos incorporados à matriz dos horizontes subsuperficiais do solo, bem como a acumulação de fósforo (P), carbono orgânico (CO) e outros nutrientes para as plantas (Kern e Kampf, 2005). As TPI's são ricas em matéria orgânica recalcitrante, e ao mesmo tempo de elevada reatividade, possibilitando assim a existência de um ambiente favorável às reações de troca catiônica com os colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Nas Terras Pretas de Índio predominam os processos que favorecem a acumulação de carbono.

Grande parte do carbono encontrado nas TPI's é de origem pirogênica, sendo responsável pela recalcitrância, estabilidade da matéria orgânica e elevada capacidade de troca de cátions (Liang et al.2006). A natureza do carbono pirogênico (particulada, livre, protegida e em complexos organo-minerais) indica o papel significativo na formação das propriedades físicas desses solos, que afetam positivamente sua fertilidade, tornando-o mais fértil em relação aos solos adjacentes (Guo et al. 2014).

Os estudos sobre biocarvão começaram após o descobrimento do grande benefício físico e químico que o carbono pirogênico, oriundo das atividades de populações pré-colombianas da Amazônia proporciona ao solo. A maioria dos solos de TPI's apresentam fragmentos de carvão provenientes de alguma atividade antrópica. As propriedades físicas do biocarvão podem contribuir como uma ferramenta para gestão



ambiental, aumento da produção de alimentos, recuperação de áreas degradadas, melhoria da eficiência de fertilizantes e desenvolvimento da agricultura sustentável. Suas características físicas e químicas podem ser tanto diretamente quanto indiretamente relacionadas com a forma com que elas afetam os sistemas de solo, o que justifica a importância de estudar esse tipo de material (Lehmann e Stephen 2009).

A Espectroscopia Raman e Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) são técnicas não destrutivas, que vem sendo largamente utilizadas como técnicas de caracterização de materiais de carbono amorfo e uma excelente ferramenta para o desenvolvimento de pesquisas na área de fertilidade do solo (Ferrari e Robertson 2000; Ribeiro-Soares et al. 2012; Archanjo et al. 2014). Nesse contexto, a aplicação dessas técnicas visa propor alternativas de reproduzir a alta produtividade das TPI's da Amazônia visando desenvolver um modelo agrícola sustentável.

A utilização dessas técnicas de espectroscopia associada a análises químicas do solo podem progressivamente elucidar a formação de Terras Pretas Arqueológicas e esclarecer a importância do carbono pirogênico nas propriedades físicas e químicas nos latossolos Amazônico (Ribeiro-Soares et al. 2012).

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Solos da Amazônia

A região Amazônica está localizada na parte norte da América do Sul com aproximadamente 6 milhões de km<sup>2</sup>, na sua maioria constituída de floresta. Possui um bioma extenso com elevada diversidade (edáficas, geológicas, climáticas, geomorfológicas e de vegetação), possuindo regiões bem distintas umas das outras (Vale Junior et al. 2011). Os solos Amazônicos são oriundos de rochas sedimentares e ígneas, resultando em características distintas, como solos álicos, com baixa capacidade de retenção de cátions e conseqüentemente baixa fertilidade (Macêdo e Rodrigues 2000).

Os solos brasileiros podem ser classificados em diversos tipos de acordo com suas características químicas, conforme a figura 1. Na Amazônia os solos predominantes são os Latossolos e Argissolos, caracterizados por apresentar baixa concentração de bases trocáveis, baixa atividade dos minerais de argila como a caulinita, hidróxidos de ferro, baixa disponibilidade de fósforo, alta acidez e maior concentração de alumínio trocável e, em alguns casos, manganês, ambos tóxicos para grande parte das plantas (Sanchez e Cochrane 1980; Sanchez et al. 1982).

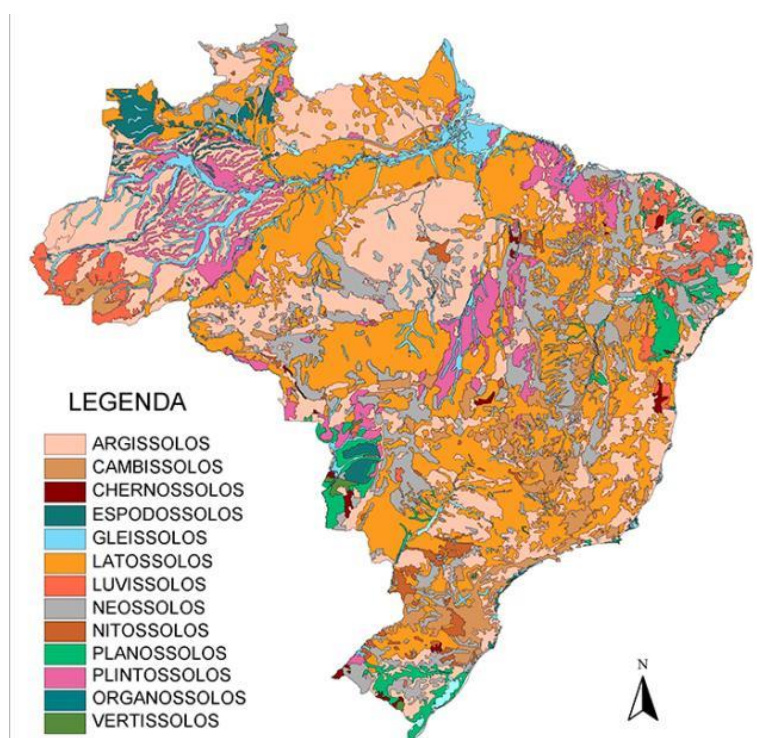


Figura 1. Principais classes de solos brasileiro na escala 1 : 5.000.000 (Embrapa 2014).

A grande maioria dos solos de terra firme da Amazônia é de baixa fertilidade natural, ácidos e com baixa CTC (Vieira e Santos 1987). Solos de terra firme na Amazônia Central apresentam essas características (Ferraz et al. 1998; Ferreira et al. 2001), além de uma baixa capacidade de disponibilizar água para as plantas (Ferreira et al. 2002; Ferreira et al. 2004). O clima quente e úmido, favorece o intemperismo de rochas e a lixiviação dos metais alcalinos e alcalinos terrosos; a exposição do solo por longo tempo à ação das chuvas e de altas temperaturas, aliada às grossas texturas do substrato geológico, permite fácil percolação da água entre os agregados, tornando o intemperismo mais intenso, caracterizando esse solo como susceptível a processos erosivos intensos (Schubart et al. 1984).

A natureza do material de origem tem influência, nas características químicas e mineralógicas dos solos da Amazônia, sendo o material de origem e as geoformas, os principais fatores para a formação de solos profundos e intemperizados (Lima 2001). A maior parte dos solos do Complexo Regional da Amazônia está situada em locais bem drenados, conhecidos como solos de Terra Firme, geralmente livre de inundações (Lepsch 2002).

## **2.2 Latossolo**

Os latossolos apresentam maior representação geográfica no Brasil, com predominância de argila do tipo caulinita (Lepsch 2002). É a principal classe de solos da Amazônia e suas unidades geomorfológicas são terras altas, dispostas como terraços, do final do terciário e do Pleistoceno, que caracterizam a planície amazônica como solos ácidos e de textura variada (Sombroek 1966). São solos que não sofrem influência das cheias e abrange uma grande diversidade de solos com distintas formações genéticas, sendo o latossolo amarelo distrófico predominante na região amazônica, com variação no conteúdo de argila (Falesi 1972).

A preocupação com o desflorestamento na Amazônia é crescente e isso aumenta o número de áreas degradadas e a desconstrução da composição mecânica do solo, sendo essa última reguladora de suas propriedades físicas e químicas (Vieira 1975; Alves et al. 1999). O manejo inadequado altera as propriedades desses solos, o que acarreta em processos erosivos intensos e perda de nutrientes, potencializado pelo elevado índice pluviométrico (Lu et al. 2004).

Mais de 95% dos latossolos são distróficos e ácidos, com pH entre 4,0 e 5,5, com toxidez de alumínio (solos álicos) e teores de fósforo disponível extremamente baixos, quase sempre inferiores a 1 mg/dm<sup>3</sup> (Sousa e Lobato 2005). De um modo geral os solos amazônicos possuem deficiência de fósforo, devido ao elevado grau de intemperização característico das regiões tropicais. A solubilidade de P depende do pH, da concentração de P e do teor de matéria orgânica na solução do solo, sendo a adsorção de fósforo relacionada a área específica, que é dependente da proporção entre os óxidos de Fe e Al em relação as formas cristalinas (Sparks e Arai 2007).

Dentre os componentes da matéria orgânica (M.O) presentes nos latossolos, o carbono (C) e o nitrogênio (N) estão entre os principais elementos que colaboram com a fertilidade do solo. A adição de resíduos animais e vegetais reduzem as perdas por erosão e possibilitam a ação de microrganismos que atuam na mineralização da M.O nesses solos.

### **2.3 Terra Preta de Índio (TPI) ou Terra Preta Arqueológica (TPA)**

As Terras Pretas de Índio ou Terras Pretas Arqueológicas são solos antropogênicos de coloração escura, formadas pela deposição da matéria orgânica carbonizada resultante das atividades culturais das populações pré-colombianas a cerca de 500 e 2500 anos (Sombroek, 1966; Glaser e Birk, 2012) (Figura 2).



Foto: Wencesláu Teixeira

**Figura 2. Perfil de Terra Preta de Índio.**

Uma proporção de até 35-45%, do carbono orgânico nas TPI está na forma de carbono pirogênico, quando comparado aos solos adjacentes, e 48 a 59% deste encontra-se na fração leve da matéria orgânica (Glaser et al. 2000). A origem do carbono pirogênico indica o papel significativo na formação das propriedades físicas desses solos, tais como, porosidade, retenção de umidade, aumento da CTC.

O carbono pirogênico contribui para a fertilidade do solo, devido à sua composição e estrutura molecular (Golchin et al., 1997; Schmidt et al., 2002). As partículas de carbono que contêm matéria mineral promovem o aumento da fertilidade do solo, ajudando-o a superar condições desfavoráveis do clima nos trópicos úmidos. Recentemente, trabalhos confirmaram a presença de cálcio e oxigênio dentro das nanopartículas de carbono das TPIs (Archanjo et al. 2014).

A maioria dos solos de TPI apresentam fragmentos de carvão provenientes de alguma atividade antrópica. A presença desses fragmentos conferem melhorias nas características físicas e químicas do solo, atuando como um condicionador, que promove recalcitrância da matéria orgânica ao longo do tempo (Falcão et al., 2010).

## **2.4 Biocarvão**

Biocarvão é um produto rico em carbono obtido através da queima de biomassa, tais como madeira, folhas, esterco em um recipiente fechado com pouco ou ausência de

oxigênio. Em termos técnicos, biocarvão é produzido pela decomposição térmica do material orgânico em baixas concentrações de O<sub>2</sub> e a temperaturas inferiores a 700° C. (Lehmann e Stephen 2009). O biocarvão é produzido naturalmente durante a gaseificação de biomassa e tem sido bastante aplicado na melhoria do solo em muitas áreas.

Adotando estratégias baseadas em biocarvão para o manejo do solo e sequestro de C, é necessária a participação de indivíduos, empresas, municípios e agricultores. Os governos nacionais e organizações internacionais podem desempenhar um papel fundamental facilitando o processo de desenvolvimento tecnológico, em especial nas fases iniciais da pesquisa e desenvolvimento. Embora tenha grande potencial nos principais desafios futuros, essa tecnologia contribui de forma significativa para o sequestro de carbono e melhoria dos solos para agricultura, segurança alimentar e melhoria na gestão dos resíduos (Lehmann e Stephen 2009).

O biocarvão apresenta estrutura interna inerte, semelhante a grafite, que faz preservar o carbono no solo durante muitos anos, e estrutura externa reativa para atuar com a matéria orgânica (Jorio et al. 2012) e estruturar o solo. Dentre essas funções destaca-se a estruturação do solo com ligações químicas entre biocarvão e estruturas macromoleculares inorgânicas, estabilizando terrenos durante os períodos chuvosos, retendo e liberando íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> na ação de controle do pH do solo, e retendo também íons metálicos, nutrientes de plantas como Ca, Fe, Cu, ou tóxico para elas como, por exemplo, o Al (Rezende et al. 2011). É considerado altamente aromático, com deficiência de hidrogênios em sua estrutura e são relativamente inertes no solo (Hammes et al. 2006; Novotny et al. 2009).

O uso do biocarvão, proveniente das carvoarias da região metropolitana de Manaus, pode auxiliar no equilíbrio destas interações e disponibilizar nutrientes retidos para a solução do solo, isso porque atua no complexo de trocas como um colóide retendo nos micro e mesoporos de sua superfície nutrientes necessários ao crescimento e desenvolvimento vegetal (Glaser et al.2000). Associado a adubos orgânicos e/ou minerais, o biocarvão os retém nos grupos carboxílicos e fenólicos carregados negativamente, diminuindo a lixiviação e melhorando a eficiência dos adubos (Lima et al. 2013).

## 2.5 Análises Espectroscópicas

Nas últimas décadas ocorreram avanços tecnológicos que impulsionaram a eficiência e o barateamento dos equipamentos de medidas ópticas, possibilitando que a técnica seja abundantemente utilizada na caracterização de diversos materiais (Rodrigues e Galzerani 2012). As análises espectroscópicas Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Raman são técnicas comuns de espectroscopia vibracional e tem sido utilizada para caracterizar e elucidar a estrutura de substâncias orgânicas e investigar a funcionalidade química em materiais de biocarvão, que é rico em carbono, apresentando em sua superfície grupos funcionais contendo oxigênio e aromáticos (Chia et al. 2012; Jorio et al. 2012; Archanjo et al. 2014 ).

Os resultados obtidos pela espectroscopia fornecem novas percepções quanto à estrutura molecular do carbono, que é essencial para a compreensão de sua estrutura e reprodução de suas características para solos de baixa fertilidade. Usando essas diferentes técnicas de microscopia e espectroscopia para analisar uma partícula de carbono, observa-se a presença de interações químicas entre átomos de carbono no grão de carbono da TPI (Jorio et al. 2012; Archanjo et al. 2014).

Apesar de serem baseadas em processos de interação entre radiação e matéria, cada uma dessas técnicas é fundamentada em um fenômeno físico diferente. A espectroscopia de infravermelho tem seus fundamentos baseados em efeitos de absorção da radiação. Por sua vez, a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela matéria, sendo uma técnica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural de qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim a sua identificação (Rodrigues e Galzerani 2012; Pagano et al. 2016 ).

O FTIR é utilizado frequentemente como uma técnica para estudar os modos vibracionais (deformações e estiramentos) das ligações químicas presentes nos grupos funcionais. Esses grupos funcionais podem ser identificados por FT-IR na região de comprimento de onda de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5  $\mu\text{m}$  e 25 $\mu\text{m}$ ) conhecido como infravermelho médio (Saikia e Parthasarathy 2010; Kim et al. 2013).

A análise dos espectros de FT-IR nos solos e em materiais carbonáceos incluindo biocarvão é importante, porque cada um dos grupos funcionais visíveis no

espectro de FT-IR pode ser responsável pelo aparecimento de múltiplas bandas em uma ampla gama de números de onda, de modo que cada faixa pode ter uma contribuição de muitos grupos funcionais presentes na superfície da amostra (Wang et al. 2014; Dutta et al. 2015; Vaugh et al. 2015).

A análise de FTIR produz espectros de absorção (e/ou transmissão), fazendo um feixe de luz na região do infravermelho incidir sobre a substância e determinar as frequências absorvidas pela amostra. Uma das grandes vantagens da utilização do FTIR é que grande parte das amostras, sólidos amorfos ou cristalinos, líquidos, soluções, pastas, pó, filmes e gases podem ser analisados (Leite e Prado 2012).

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada como uma ferramenta poderosa na caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e vibrações moleculares, fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (Ribeiro-Soares 2012; Martin et al. 2015).

A espectroscopia Raman apresenta duas regiões que se encontram nos seguintes intervalos de  $\sim 800$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  (primeira ordem) e  $\sim 2000$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$  (de segunda ordem), que são de interesse na compreensão das características estruturais do biocarvão (Wang et al. 2015). O espectro característico Raman de um biocarvão pode ser observado com picos intensos em  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  (primeira ordem), que se encontra nos intervalos de primeira ordem (Ribeiro-Soares et al. 2012; Tang et al. 2015).

Os espectros de Raman de materiais de carbono (TPI-carbonos, carvão, entre outros) realizada com luz visível de excitação mostram bandas de primeira ordem, que está relacionado com os espectros das estruturas aromáticas (grau de desordenamento). A banda G é um espectro de primeira ordem com pico atribuído ao plano tangencial em modo de alongamento de C-C  $sp^2$ . A resposta das estruturas aromáticas ao fluxo de energia dá origem à banda D. As diferentes relações observadas entre os números de onda e intensidades, larguras de linha das bandas G e D foram usados para medir o grau de cristalinidade, amorfização ou tamanho de cristal dos materiais  $I(D)/I(G)$  (Ribeiro-Soares et al. 2012).

O carbono é um elemento versátil que pode ser encontrado em distintas estruturas cristalinas e morfológicas. Ele é dotado de baixo peso molecular (12,011 u.a.)



e grande estabilidade (Marsh et al. 2006), possuindo quatro elétrons na camada de valência ( $n=2$ ) que estão organizados de diferentes maneiras em ligações covalentes.

O carbono dá origem a três hibridizações,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Essas hibridizações geram uma gama de organizações estruturais do carbono, ilustradas. Por exemplo, na estrutura do diamante (hibridização  $sp^3$ ), um átomo de carbono possui ligações covalentes do tipo, muito fortes, com mais quatro átomos de carbono que o rodeiam (compondo uma estrutura tetraédrica) que garantem a esse material uma grande dureza. Já no grafite, um átomo de carbono possui ligações com mais três átomos de carbono que o rodeiam, em um plano, e uma ligação, mais fraca, no plano perpendicular e proveniente dos orbitais (Ribeiro-Soares et al. 2012) . O grafite é então extremamente rígido no plano e apresenta uma estrutura de que pode ser decomposta em camadas (Robertson 2002, Yamasaki et al. 2016).

O tratamento térmico de materiais de carbono confere diversos graus de organização dos átomos de carbono, com diferentes razões entre as hibridizações  $sp^2/sp^3$  (Cançado 2006; Gallego et al. 2017). A Espectroscopia Raman baseada na análise estrutural desses materiais é capaz de perceber as diferenças entre as estruturas de carbono de TPI, turfa, adubo, floresta, vegetal sintético e carvões ativados comerciais (Hu et al. 2012; Pagano et al. 2016). Com base nos resultados dessa microscopia podemos ter o parâmetro da nanoestrutura dos resíduos de carvão proveniente das carvoarias de Manaus que estão condicionados ao solo.

### 3- REFERÊNCIAS

Alves, D.S.; Pereira, J.L.G.; Souza, C.L.; Soares, J.V.; Yamagush, F. Characterizing landscape changes in central Rondônia using landsat T. M imagery. *International Journal of Remote Sensing* **1999**, *39*, 2875.

Archanjo, B.S.; Araujo, J. R.; Silva, A.M.; Capaz, R.B.; Falcão, N. P. S.; Jorio, A.; Achete, C. A. Chemical Analysis and Molecular Models for Calcium, Oxygen, Carbon Interactions in Black Carbon Found in Fertile Amazonian Anthrosoils. *Environmental Science Technology* **2014**, *48*, 7445.

Cançado, L. G. Raman Spectroscopy of Nanographites. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2006 p. 181.

Chia, C. H.; Gong, B.; Joseph, S. D.; Marjo, C. E.; Munroe, P.; Rich, A. M. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX. *Vibrational Spectroscopy* **2012**, *62*, 248.

Dutta, B.; Raghavan, V. G. S.; Orsat, V.; Ngadi, M. Surface characterization and classification of microwave pyrolysed maple wood biochar. *Biosystems Engineering* **2015**, *131*, 49.

Falcão, N.P.S.; Moreira, A.; Comenford, N.B. A fertilidade dos solos de terra preta de índio da Amazônia Central. In: Teixeira, W.G. (org.). As terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas. Rio de Janeiro: EMBRAPA 2010, 1.

Falesi, I.C. O estado atual dos conhecimentos sobre os solos da Amazônia brasileira, In: zoneamento agrícola da Amazônia. Boletim técnico do Instituto de Pesquisa Agropecuária do Norte (IPEAN) 1972, (p. 3-5).

Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, *61*, 95.

Ferraz, J; Ohta, S; Salles, P.C. Distribuição dos solos ao longo de dois transectos em floresta primária ao Norte de Manaus (AM). In: Higuchi, N.; Campos, M.A.A.; Sampaio, P.T.B.; Santos, J. (Eds). Pesquisas Florestais para a Conservação da Floresta e

Reabilitação de Áreas Degradadas da Amazônia. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. *Manaus, Amazonas* 1998, p. 110.

Ferreira, S.J.F.; Crestana, S.; Luizão, F.J.; Miranda, S.A.F. Nutrientes no solo em floresta de terra firme cortada seletivamente na Amazônia Central. *Acta Amazonica* **2001**, *31*, 381.

Ferreira, S.J.F.; Luizão, F.J.; Mello-Ivo, W.; Ross, S.M.; Biot, Y. Propriedades físicas do solo após extração seletiva de madeira na Amazônia central. *Acta Amazonica* **2002**, *32*, 449.

Ferreira, S.J.F.; Luizão, F.J.; Ross, S.M.; Biot, Y.; Mello-Ivo, W.M.P. Soil water storage in an upland forest after selective logging in Central Amazonia. *Revista Brasileira Ciência do Solo* **2004**, *28*, 59.

Gallego, J.; Tapia, J.; Vargas, M.; Santamaria, A.; Orozco, J.; Lopez, D. Synthesis of graphene-coated carbon nanotubes-supported metal nanoparticles as multifunctional hybrid materials. *Carbon* **2017**, *111*, 393.

Glaser, B.; Balashov, E.; Haumaier, L.; Guggenberger, G.; Zech, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry* **2000**, *31*, 669.

Glaser, B., Birk, J.J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *82*, 39.

Golchin, A.; Clarke, P.; Baldock, J.A.; Hogashi, T.; Skejmetad, J.O.; Oades, J. M. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy: I whole soil and humic acid fraction. *Geoderma* **1997**, *107*, 71.

Guo, Y., Wei, T., Wu, J., Huang, Z., Dai, J. Mechanism of Cu(II) adsorption inhibition on biochar by its aging process. *Journal Environmental Science* **2014**, *26*, 2123.

Hammes, K.; Smernik, R.J.; Skjemstad, J. O.; Herzog, A.; Vogt, U.F.; Schmidt, M.I. Synthesis and characterisation of laboratory charred grass straw (*Oryza sativa*) and

chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. *Organic Geochemistry* **2006**, *37*, 1629.

Hu, J.; Zhu, Y.; Huang, H.; Lu, J. Recent Advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1720.

Jorio, A.; Ribeiro-Soares, J.; Cançado, L. G.; Falcão, N. P. S.; Dos Santos, H. F.; Baptista, D. L.; Martins Ferreira, E. H.; Archanjo, B. S.; Achete, C. A. Microscopy and spectroscopy analysis of carbon nanostructures in highly fertile Amazonian anthrosoils. *Soil & Tillage Research* **2012**, *122*, 61.

Kern, D.C.; Kampf, N. Ação antrópica e pedogênese em solos com terra preta em Cachoeira-Porteira, *Pará*. Bol. Museu Paraense Emílio Goeldi **2005**, *1*, 187.

Kim, W.; Shim, T.; Kim, Y.; Hyun, S.; Ryu, C.; Park, Y.; Jung, J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology* **2013**, *138*, 266.

Lehmann, J.; Kern, D. C.; German, L.; Mccann, J.; Martins, G. C.; Moreira, A. Soil fertility and production potential. In: Lehmann, J.; Kern, D. C.; Glaser, B.; Woods, W. (Ed). Amazonian Dark Earths; origin, properties, management. *Dordrecht: Kluwer Academic Publishers* **2003**, 105.

Lehmann, J e Stephen, J. Biochar for Environmental Management. Biochar for Environmental Management: An Introduction **2009**, 1.

Leite, D. O; Prado, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o ensino Médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2012**, *34*, 2504.

Lepsch, I. Formação e Conservação dos Solos – São Paulo: Oficina de Textos **2002**, 87.

Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Neves, E. G. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal* **2006**, *70*, 1719.

Lima, H.N. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. *Viçosa*, Universidade Federal de Viçosa. **2001**, 4.

- Lima, S. L.; Marimon-Junior, B. H.; Petter, F. A.; Tamiozzo, S.; Buck, G. B.; Marimon, B. S. Biochar as substitute for organic matter in the composition of substrates for seedlings. *Acta Scientia* **2013**, *35*, 333.
- Lu, D.; Li, G.; Valladares, G. S.; Batistella, M. Mapping soil erosion risk in Rondônia, Brazilian Amazonia: using rusle, remote sensing and gis. *Land degradation and development* **2004**, *15*, 499.
- Macêdo, J. L. V.; Rodrigues, M. R.. Solos da Amazônia e o cultivo do dendezeiro. In: Viégas, I. J. M.; Müller, A. A. (Eds.). A cultura do dendezeiro na Amazônia Brasileira. *Embrapa Amazônia Oriental, Belém, Pará. Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus, Amazonas* **2000**, 73.
- Martin, C.; Bruneel, J.; Guyon, F.; Médina, B.; Jourdes, M.; Teissedre, P; Guillaume, F. Raman spectroscopy of white wines. *Food Chemistry* **2015**, *181*, 235.
- Mars0h, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Activated Carbon. [S.l.]: *Elsevier Science & Technology Books*, **2006**.
- Novotny, E. H.; Hayes, M. H. B.; Madari, B. E.; Bonagamba, T. J.; Azevedo, E. R.; Souza, A. A.; Song, G.; Nogueira, C. M.; Mangrich, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1003.
- Pagano, M. C.; Ribeiro-Soares, J.; Cançado, L. G.; Falcão, N. P. S.; Gonçalves, V. N.; Rosa, L. H.; Takahashi, J. A.; Achete, C. A.; Jorio. A. Depth dependence of black carbon structure, elemental and microbiological composition in anthropic Amazonian dark soil. *Soil & Tillage Research* **2016**, *55*, 298.
- Rezende, E. I. P.; Angelo, L. C.; Santos, S.S.; Mangrich, A. S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. *Virtual Química* **2011**, *3*, 426.
- Ribeiro-Soares, J.; Cançado, L. G.; Falcão, N. P. S.; Martins Ferreira, E. H.; Achete, C. A.; Jorio, A. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoil. *Journal Raman Spectroscopy* **2012**, *44*, 283.
- Robertson, J. Diamond-like amorphous carbono. *Materials Science Engineering: R: Reports* **2002**, *37*, 129.

Rodrigues, A. G.; Galzerani, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, *São Carlos, SP*, Brasil, 2012.

Saikia, B.; Parthasarathy, G. "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India," *Journal of Modern Physics* **2010**, *1*, 206.

Sanchez, P. A.; Bandy, D. E.; Villachica, J. H.; Nicholaides, J. J. Amazon basin soils: Management for continuous. *Crop production Science* **1982**, *216*, 21.

Sanchez, P.A.; Cochrane, T.T. Soils constrains in relation to major farming systems of tropical America. In: International Rice Research Institute, 1980, Los Banos, 106.

Schubart, H.O.R.; Franken, W.; Luizão, F.J. Uma floresta sobre solos pobres. *Ciência Hoje* **1984**, *2*, 26.

Schmidt, E.M.; Skjemstad, J.O.N.; Glaser, B.; Knicker, H.; Kogel-Knaber. Detection of charred organic matter in soils from a neolithic settlement in Southtern Bavaria, Germany. *Geoderma* **2002**, *107*, 71.

Sombroek, W.G. Amazon soil. A reconnaissance of the soils of the brazilian amazona region. Wageningen Centre for agricultural publication and documentation. 1966, 86.

Sousa, D.M.G.; Lobato, E. Agência Embrapa de Informação Tecnológica: Latossolos. Bioma Cerrado. Parque Estação Biológica, Brasília – DF, 2005.

Sparks, D.L; Arai, Y. Phosphate reaction dynamics is soils and soil componentes: a multiscale approach. *Advances in Agronomy* **2007**, *94*, 135.

Tang, J.; Lv, H.; Gong, Y.; Huang, Y. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and Mercury removal. *Bioresource Technology* **2015**, *196*, 355.

Vale Júnior, J. F.; Souza, M. I. L.; Nascimento, P. P. R. R.; Cruz, D. L. S. Solos da Amazônia: etnopedologia e desenvolvimento sustentável. *Agro@ambiente On-line* **2011**, *5*, 158.

Vaughn, S. F.; Kenar, J. A.; Eller, F. J.; Moser, B. R.; Jackson, M. A. Physical and chemical characterization of biochars produced from coppiced wood of thirteen tree species for use in horticultural substrates. *Industrial Crops and Products* **2015**, *66*, 44.

Vieira, L.S. Manual da Ciência do Solo. São Paulo. Ed. Agronômica Ceres. 1975, 17.

Vieira, L. S., Santos P.C.T.C. Amazônia seus solos e outros recursos naturais. Ed. Agronômica Ceres. *São Paulo*. 1987, 416.

Wang, C; Tu, Q.; Dong, D.; Strong, P. J.; Wang, H.; Sun, B. Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *280*, 403.

Wang, S.; Li, T.; Wu, L.; Zhang, L.; Dong, L.; Hu, X.; Li, C. Second-order Raman spectroscopy of char during gasification. *Fuel Processing Technology* **2015**, *135*, 105.

Yamasaki, S.; Chigira, M.; Petley, D.N. The role of graphite layers in gravitational deformation of pelitic schist. *Engineering Geology* **2016**, *208*, 29.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar as mudanças nas propriedades químicas do solo em função das doses de biocarvão.

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

(1) Identificar os grupos funcionais presentes nos tratamentos por meio da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier;

(2) Caracterizar a cristalinidade do biocarvão por meio da Espectroscopia Raman;

(3) Determinar os efeitos dos tratamentos nos teores de carbono e nitrogênio total, carbono orgânico e fósforo disponível.



## **CAPÍTULO I**

### **Uso da Espectroscopia Raman e FTIR na caracterização do biocarvão em solo da Amazônia Central**

(Manuscrito formatado para a Revista Virtual de Química)

## Uso da Espectroscopia Raman e FT-IR na caracterização do biocarvão em solo da Amazônia Central

Padilha, F.J; Silva, M.S; Guimarães, R.S; Cedano, J.C.C; Oliveira, D.M; Damaceno, J.B.D; Achete, C.A; Falcão, N.P.S

### Use of Raman Spectroscopy and FT-IR to characterize the biochar in soil of Central Amazônia

**Abstract:** The Amazon oxisoils are acid soils and have low clay mineral activity. In contrast, anthropogenic soils known as Black Indian Ground (TPI) are found that provide the potential to develop a sustainable system in agriculture. Most TPI soils contain fragments of pyrogenic carbon from some anthropogenic activity. The presence of these fragments grants improvements in the physical and chemical characteristics of the soils. In order to produce some characteristics of these soils it is proposed to add bio-carbon to the soil in increasing doses of 0, 40, 80, 120 t.ha<sup>-1</sup>. The use of materials science tools such as FT-IR and Raman spectroscopy can elucidate the nature of the paralyzed biomass and how it can interfere with soil fertility. Beyond that, it can clarify how biocarbon contributes in increasing cation exchange capacity (CEC), for the discovery of its chemical characteristics and how it can act in the development of a sustainable agricultural model for the tropics. It was possible to observe that the FT-IR spectra were similar between the treatments and that the biocarbon presented crystallinity similar to the carbon of the TPI.

**Keywords:** Black Earth of Indian, pyrogenic carbon, soil fertility.

**Resumo:** Os latossolos amazônicos são solos ácidos e que apresentam baixa atividade dos minerais de argila. Em contrapartida são encontrados solos antropogênicos conhecidos como Terra Preta de Índio (TPI) que fornecem um potencial para desenvolver um sistema sustentável na agricultura. A maioria dos solos de TPI apresentam fragmentos de carbono pirogênico provenientes de alguma atividade antrópica. A presença desses fragmentos conferem melhorias nas características físicas e químicas do solo. Visando reproduzir algumas características desses solos propôs-se adicionar biocarvão (BC) ao solo em doses crescentes de 0, 40, 80 e 120 t.ha<sup>-1</sup>. O uso de ferramentas da Ciência de Materiais como a espectroscopia de FT-IR e Raman podem elucidar sobre a natureza da biomassa pirolisada e como ela pode interferir na fertilidade do solo. Além disso, pode esclarecer como o biocarvão contribui no aumento da capacidade de troca catiônica (CTC), para a elucidação de suas características químicas e como pode atuar no desenvolvimento de um modelo de agricultura sustentável para os trópicos úmidos. Foi possível observar que os espectros de FT-IR foram semelhantes entre os tratamentos e que o biocarvão apresenta cristalinidade semelhante aos carbonos de TPI.

**Palavras-chave:** Terra Preta de Índio, Carbono Pirogênico, Fertilidade do Solo.

\* Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Coordenação de Tecnologia e Inovação, Caixa Postal 478 - Campus III - V8 69011-970 - Manaus, Am - Brasil.

## USO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN E FTIR NA CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO EM SOLO DA AMAZÔNIA CENTRAL

Felipe J. Padilha<sup>a</sup>; Marcondes S. Silva<sup>b</sup>; Rodrigo S. Guimarães<sup>a</sup>; Johnny C. C. Cedano<sup>a</sup>;  
Danielle M. Oliveira<sup>c</sup>; João B. D. Damaceno<sup>a</sup>; Carlos A. Achete<sup>d</sup>; Newton P. S. Falcão<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Coordenação de Tecnologia e Inovação,  
Caixa Postal 478 - Campus III – V8 69011-970 – Manaus, Am – Brasil.

[<sup>a</sup>felipepadilha@gmail.com](mailto:felipepadilha@gmail.com)

<sup>b</sup>Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química – ICE. Avenida  
General Rodrigo Otávio, nº 3000, Coroado 2 – Manaus – Amazonas.

<sup>c</sup> Universidade Estadual Paulista, Departamento de Ciência do Solo – Fazenda Lageado  
– 18610-307 - Botucatu, SP – Brasil.

<sup>d</sup>Inmetro, Divisão de Metrologia de Materiais – DIMAT, Instituto Nacional de  
Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Xerém, Duque de Caxias, RJ  
25250-020, Brasil.

1. Introdução
2. Material e Métodos
  - 2.1. Descrição da área de estudo e clima
  - 2.2. Histórico da área de estudo
  - 2.3. Resíduos de biocarvão
  - 2.4. Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)
  - 2.5. Espectroscopia Raman
3. Resultados e discussão
  - 3.1. Infravermelho por Transformada de Fourier – Grupos Funcionais e Capacidade de Troca Catiônica (CTC)
  - 3.2. Espectros Raman
4. Conclusão

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos da agroindústria tem sido vista como uma perspectiva bastante promissora para o estoque de carbono e também como uma alternativa para reduzir os impactos das atividades humanas no meio ambiente, para a melhoria da fertilidade do solo e a melhoria da eficiência dos fertilizantes (Swami et al. 2009).

O processamento de madeira em carvoarias da região metropolitana de Manaus pode ser incluído nos processos geradores de resíduos, os quais poderão se transformar em poluentes ambientais, caso não sejam aproveitados para a formulação ou confecção de produtos úteis. Os resíduos de carvão podem ser uma alternativa de baixo custo para a melhoria nas características físicas e químicas do solo, que associados à matéria orgânica podem favorecer todas as interações bióticas e abióticas responsáveis pela formação do horizonte antropogênico (Swami et al. 2009; Pagano et al. 2016).

A contribuição do carbono pirogênico à fertilidade e à sustentabilidade da fertilidade do solo pode estar relacionada, principalmente à sua estrutura molecular, composição química e suas diferentes doses aplicadas podem interferir na estabilidade do carbono e conseqüentemente na sua estrutura (Golchin et al. 1997; Lehmann et al. 2007; Jorio et al. 2012; Falcão et al. 2013).

A espectroscopia Raman e a de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) são técnicas não destrutivas que vem sendo largamente utilizadas para caracterizar materiais de carbono amorfo e como uma excelente ferramenta para o desenvolvimento de pesquisas na área de fertilidade do solo (Ferrari e Robertson 2000; Ribeiro-Soares et al. 2012; Archanjo et al. 2014). Nesse contexto, a aplicação dessas técnicas visa propor alternativas de reproduzir a alta produtividade das TPI's da Amazônia visando desenvolver um modelo agrícola sustentável.

Os estudos mais profundos sobre as variações na estrutura, na influência das doses de biocarvão adicionado ao solo são importantes para definir o que ocorre em sua estrutura e nas propriedades do solo, que combinado com algumas ferramentas e técnicas avançadas como a espectroscopia Raman e o FT-IR podem contribuir para tentar reproduzir a fertilidade das TPIs e propor alternativas para alta produtividade em solos de baixa fertilidade na Amazônia e também para o desenvolvimento agrícola sustentável nos trópicos úmidos.

A partir disso, o presente trabalho propõe a aplicação de técnicas de caracterização química e espectroscópicas de materiais para o estudo da evolução da estrutura e composição do biocarvão adicionado em doses crescentes ao solo, bem como sua influência na fertilidade do solo em estudo.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Descrição da área de estudo

O estudo foi realizado na Estação Experimental de Fruticultura Tropical do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) em Manaus – AM, no km 45 da rodovia BR – 174, coordenadas geográficas S: 02° 32'12" W: 60° 02'22" (Figura 3), com clima AM Trópico Úmido e Sub-úmido (Cwa – Koppen) e temperatura média anual de 27,4 ° C. O solo é um Latossolo Amarelo distrófico (Embrapa 1999) e apresenta as seguintes características químicas (tabela 1).



Foto: Johnny Campos

Figura 3. Área experimental.

Tabela 1. Características químicas do solo em estudo.

pH	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Al <sup>+++</sup>	Ac.Pot.	K <sup>+</sup>	P	Fe	Zn	Mn
H <sub>2</sub> O	-----cmol ckg <sup>-1</sup> -----				-----mg kg <sup>-1</sup> -----				
4.43	0.11	0.06	1.33	4.00	1.33	3.93	153.7	0.5172	0.47

### 2.2 Histórico da área

Em 2006 foi realizada limpeza manual de toda a área sem queima de resíduos, visando à instalação de um experimento de longa duração para testar os efeitos de doses crescentes de biocarvão.

Seguiu-se um delineamento em blocos casualizados em ensaio fatorial como pode ser observado na figura 4. Na parcela principal foram aplicados as doses de 0,

40, 80 e 120 t ha<sup>-1</sup> de biocarvão e nas sub-parcelas foram aplicadas as doses de 0, 40, 80 e 120 t ha<sup>-1</sup> de pó de serra, totalizando 16 tratamentos e 4 repetições.

Três meses após a aplicação dos tratamentos, efetuou-se rotação de cultura de milho e feijão-caupi. Logo após aplicação do biocarvão e do pó de serra adicionou-se o equivalente a 10 t ha<sup>-1</sup> de um composto orgânico, equivalente a 50 kg por subparcela de uma mistura constituída de: 25 kg esterco de gado, 12,5 kg de resíduo de feiras e 12,5kg de resíduo de peixe, exceto no controle. Realizou-se uma adubação química complementar em toda a área equivalente a 66,00 kg ha<sup>-1</sup> de uréia (45% de N), 177,00 kg ha<sup>-1</sup> de superfosfato triplo (42% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e 100,00 kg. ha<sup>-1</sup> de KCl (60% de K<sub>2</sub>O) à lanço. A partir do ano agrícola de 2012 a área entrou em pousio.

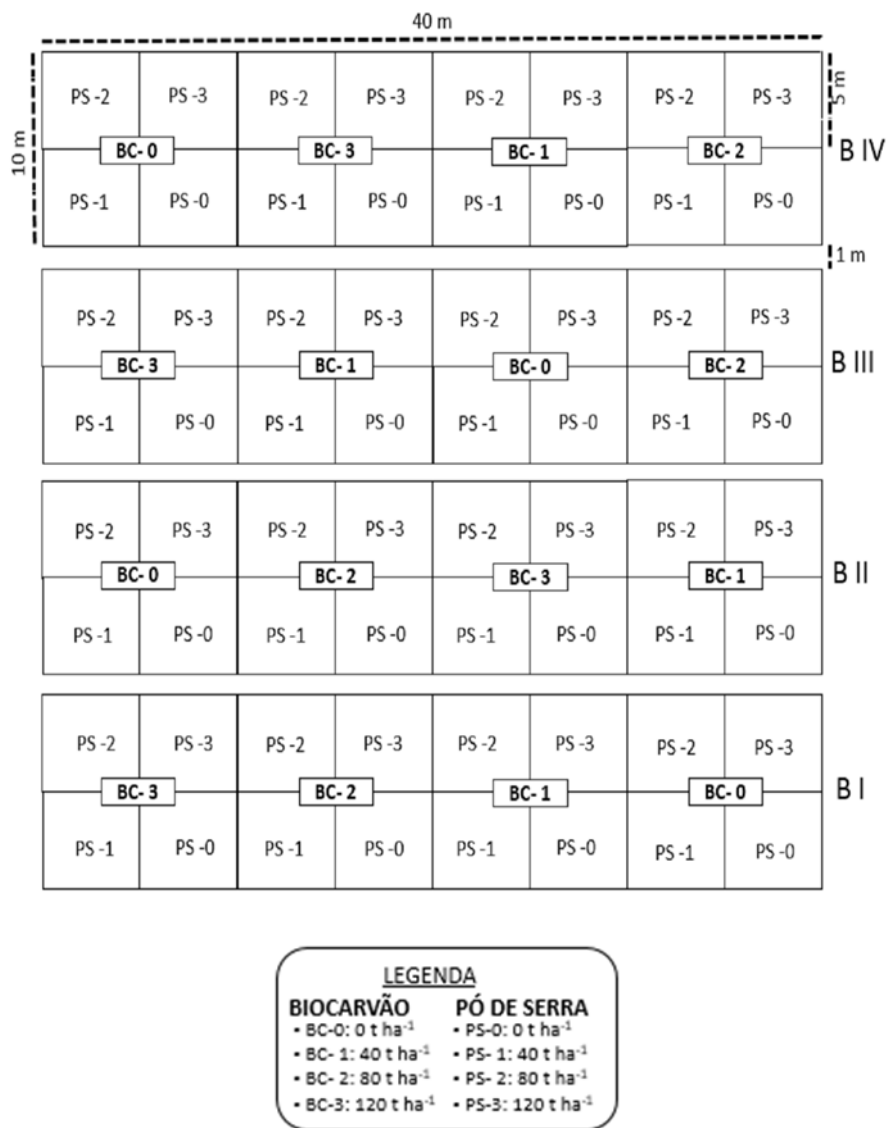


Figura 4. Esquema de delineamento experimental.

Antes do segundo plantio de milho, realizou-se uma adubação química complementar em toda a área equivalente a 66,00 kg ha<sup>-1</sup> de uréia (45% de N), 177,00 kg ha<sup>-1</sup> de superfosfato triplo (42% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e 100,00 kg ha<sup>-1</sup> de KCl (60% de K<sub>2</sub>O) à lanço. Um mês depois se aplicou o equivalente a 133,00 kg ha<sup>-1</sup> de uréia ao lado do caule. Antes do terceiro plantio de milho aplicou-se mais uma formulação NPK, equivalente a 133,00 kg ha<sup>-1</sup> de uréia; 350,00 kg ha<sup>-1</sup> de Superfosfato triplo e 200,00 kg ha<sup>-1</sup> de KCl à lanço.

### 2.3 Resíduos de biocarvão

O biocarvão utilizado nesse experimento foi obtido por meio de coleta de resíduos de carvão das carvoarias da região metropolitana de Manaus (Figura 5) e suas características podem ser observadas na tabela 2.



Foto: Newton Falcão

Figura 5. Resíduos de biocarvão.

Tabela 2. Características químicas dos resíduos de biocarvão.

Material	C	N	Ca	Mg	K	P	Zn	Mn
	-----g kg <sup>-1</sup> -----					--- mg kg <sup>-1</sup> ----		
Fino do Carvão	873,26	8,93	6,22	1,30	2,08	0,16	12,00	67,00

Este material apresenta baixo valor comercial, pois não serve para a comercialização, sendo uma excelente alternativa de baixo custo para o produtor rural. Esse carvão foi produzido em fornos conhecidos como “rabo-quente”, que apresentam



estrutura hermeticamente fechada garantindo a pirólise do material vegetal em condições de baixas concentrações de oxigênio e temperaturas entre 350 a 500° C.

#### **2.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)**

Os grupos funcionais e substâncias inorgânicas dos diferentes tratamentos foram analisados por FT-IR utilizando KBr ( brometo de potássio ) pela técnica de transmissão. Para este procedimento foram abertas mini trincheiras no solo de aproximadamente 40 cm e coletadas amostras nas profundidades de 0-10 cm, que foram secas durante 72 horas (Terra fina Seca ao Ar), peneiradas, transformadas em um pó fino através de moinho e homogeneizadas com KBr (Figura 6). Os espectros de FT-IR das amostras foram obtidos em um espectrômetro Thermo Electron (modelo Nicoleti S10) do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas, com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco na pressão 80 KN (kilo Newton) por 2 min.



Foto: Felipe Padilha

**Figura 6. Homogenização do solo com KBr.**

#### **2.5 Espectroscopia Raman**

As bandas D e G e a imagem de varredura referente a cada banda das partículas de biocarvão foram obtidas em um espectrômetro Alpha 300 WiTec Project (Figura 7) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO - RJ), com laser confocal de 532 nm, usando microscopia ótica, aproximação de 200 vezes e intensidade de 100 mW.

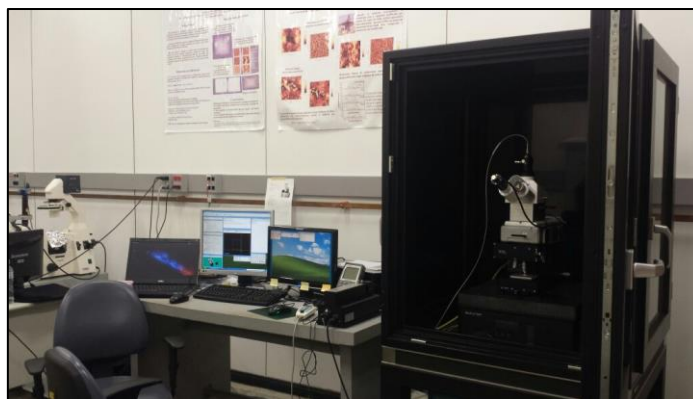


Foto: Felipe Padilha

**Figura 7. Espectrômetro Alpha 300 WiTec Project.**

Para esse procedimento foi colocado uma pequena quantidade de solo em uma lâmina (Figura 8) e levado ao microscópio Raman, sendo coletados sete espectros de uma partícula de biocarvão presente na amostra.



Foto: Felipe Padilha

**Figura 8. Amostra de solo para coleta dos espectros Raman.**

## **2.6 Carbono, Nitrogênio e Fósforo**

Em cada tratamento com biocarvão, exceto nas sub parcelas com pó-de-serra foram abertas mini-trincheiras (Figura 9) e coletadas 3 amostras simples para perfazer uma composta, nas profundidades de 0-10cm e 10-20cm, totalizando 32 amostras. As amostras foram conduzidas ao Laboratório Temático de Solos e Plantas (LTSP) do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, para determinação dos atributos químicos do solo.



Foto: Felipe Padilha

**Figura 9. Trincheira para coleta das amostras de solo.**

As amostras foram secas a temperatura ambiente durante 72 horas. Em seguida passadas através de uma peneira de 2,00 milímetros para adquirir terra fina seca ao ar (Embrapa, 1999).

As análises de carbono total (CT) e nitrogênio total (NT) foram realizadas pela metodologia de combustão a seco (Nelson e Sommers 1982) usando um elementar Vario MAX CN. As amostras de solos após serem secas e peneiradas foram submetidas ao moinho para transformar o solo em um pó fino para realização das análises de carbono total (CT) e carbono orgânico (CO).

O CO foi determinado pelo método Walkley & Black, determinado pela oxidação dos compostos orgânicos do solo por Dicromato de Potássio em meio ácido e extração do fósforo disponível (P disp) foi feito com solução extratora duplo-ácido (HCl 0,05 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 M), determinado por calorimetria no Espectrofotômetro com solução sulfomolibídica e ácido ascórbico a 3%.

Os dados foram submetidos à análise por meio de estatística descritiva e à análise da variância (ANOVA), detectada diferenças significativas entre os tratamentos, procedeu-se teste de Tukey a ( $p < 0,05$ ) e análises de regressão por meio do R estatístico (Team 2008).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Infravermelho por Transformada de Fourier - Grupos Funcionais e Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os espectros obtidos de cada tratamento podem ser observados na figura 10. Não houve diferença entre os tratamentos, sendo também semelhantes aos espectros de Terra Preta de Índio (TPS) e latossolo de floresta (LAF) encontrados por (Falcão, 2015: dados não publicados) como pode ser visto na figura 11, porém foram encontradas diferenças nos espectros quando comparados com solos de Terra Queimada da Costa do Laranjal (TQCL) e Ramal do Branco (TQRB), que são áreas onde se realizam a queima de galhos, folhas e resíduos orgânicos em determinado ponto do quintal (Falcão et al. 2013), onde foram observados modos vibracionais de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em

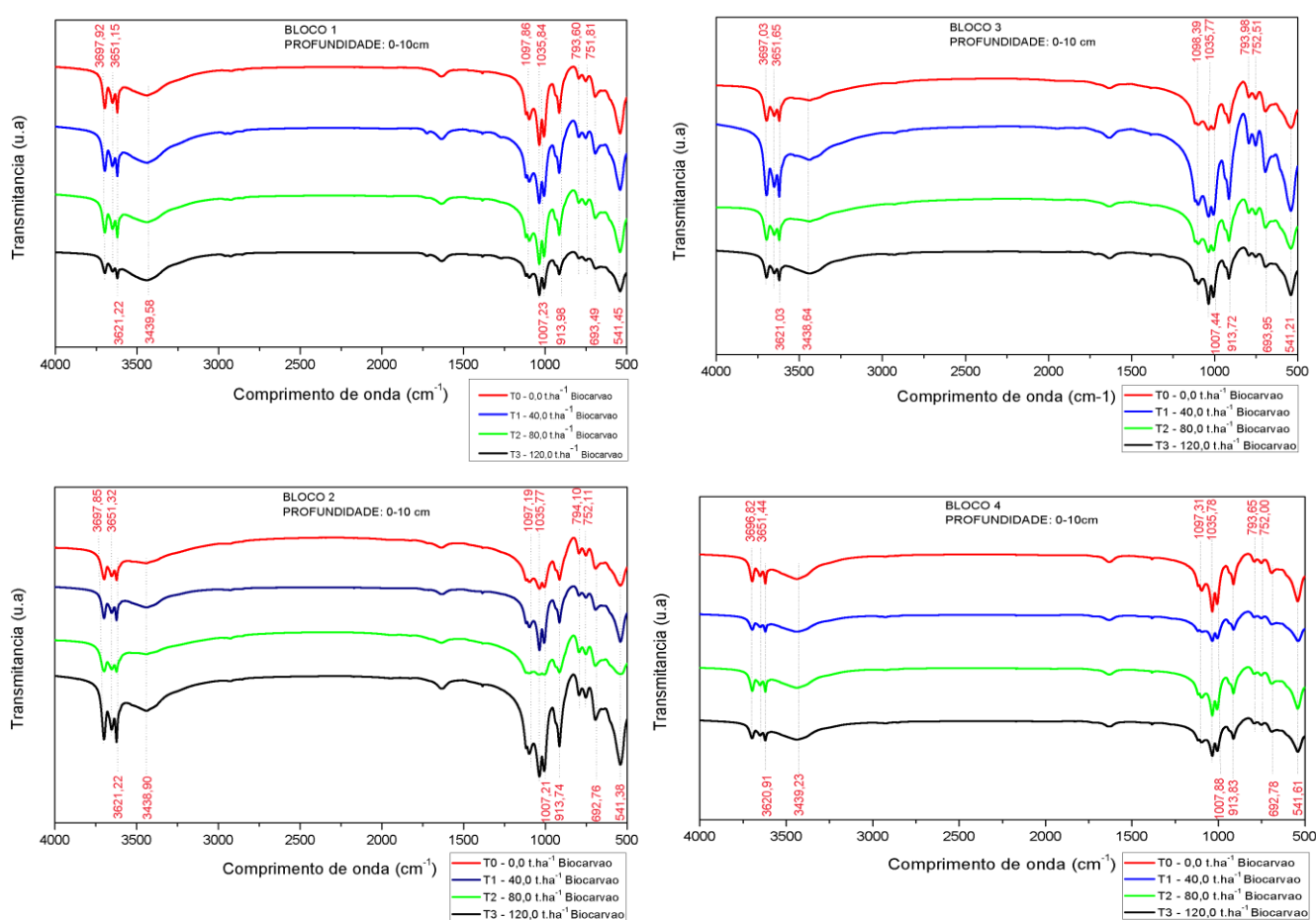


Figura 10. Espectros observados através da análise de FT-IR.

~1415  $\text{cm}^{-1}$  e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) em ~1460  $\text{cm}^{-1}$  (Socrates 2004).

As principais bandas e espectros correspondentes aos grupos funcionais estão listados na tabela 3. As regiões de estiramento  $\sim 3697$ ,  $3651$  e  $3621 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à vibração de estiramentos (-OH) representando os grupos funcionais que estão relacionados à caulinita, montmorilonita e illita (Viscarra Rossel et al. 2008; Madhavan et al. 2016). Moléculas de água e amida em  $\sim 3439 \text{ cm}^{-1}$  nos modos de vibração estiramento amplo de (-OH); estiramento (N-H) e estiramento (-O-H) (Haberhauer et al. 1999; Solomon et al. 2005). As bandas em  $\sim 1170$  a  $950 \text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos a grupos fosfatos ( $\text{PO}_4^-$ ); carboidratos, silicatos de alumínio dos minerais de argila com vibrações de (estiramento C-O-C); (Al-O-Si); (Si-O-Si) (Ludwig et al. 2008; Bornemann et al.2010).

A banda de  $\sim 915$  a  $540 \text{ cm}^{-1}$  foi devido a presença de compostos aromáticos, minerais de argila e quartzo representados pelas vibrações (C-H deformados); (O-H deformados) e (estiramentos de Si-O) (Nguyen et al. 1991; Haberhauer et al. 1998; Pirie et al. 2005).

**Tabela 3. Principais grupos funcionais visualizados no FT-IR.**

Comprimento de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Vibração	Referência
3697, 3651, 3621	Caulinita; Montmorilonita; Illita	Estiramento (Al-OH)	(Viscarra Rossel et al. 2008)
3439	Molécula de Água; Amida	Estiramento amplo (-OH); Estiramento (-NH); Estiramento (-OH).	Haberhauer et al. 1999; Solomon et al. 2005)
1170 – 950	Carboidratos; Silicatos de Alumínio dos Minerais de Argila; Grupos Fosfatos	(C-OH); (-COH) e estiramento (C-O-C); Al-O-Si; Si-O-Si; $\text{PO}_4^-$ .	(Ludwig et al. 2008; Bornemann et al. 2010)
915-540	Aromáticos; Minerais de Argila	C-H deformados; O-H deformados; Estiramento Si-O.	Nguyen et al. 1991; Haberhauer et al. 1998; Pirie et al. 2005)

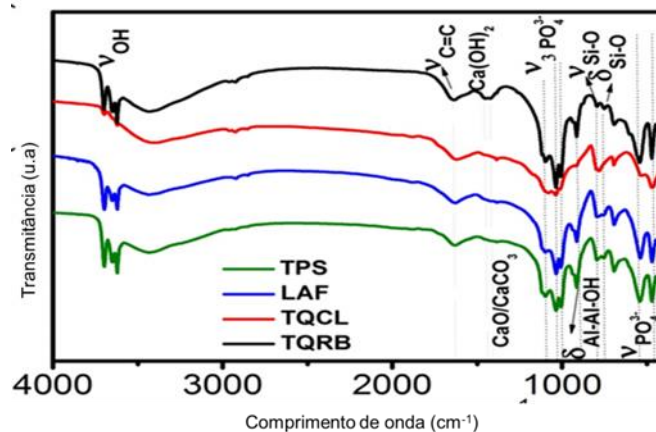


Figura 11. Espectros de quatro amostras simples de solo: TPS (verde), LAF (azul), TQCL (vermelho) e TQRB (preto).

De acordo com Leal et al. 2011, a presença de caulinita, montmorilonita e illita pode ser explicada por ser um argilomineral presente em solos de regiões de clima quente e tropical úmido, sendo no modo de vibração  $\sim 3651 \text{ cm}^{-1}$  detectada pela desordem de sua cristalinidade. A caulinita é o mineral amplamente encontrado nos solos da Amazônia apresenta a fórmula unitária  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  com composição percentual expressa em termos de óxidos de  $\text{SiO}_2 - 46,54\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 39,50\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 13,96\%$  (De Resende et al. 2012).

A presença de grupos carbonatos e hidróxidos de cálcio em Terras Queimadas estão relacionados com o aumento dos valores de pH do solo. Esses grupos podem ser encontrados devido à presença de cinzas em virtude do manejo da matéria orgânica nesses tipos de sítios. Os hidróxidos e os carbonatos citados anteriormente não foram encontrados no solo em estudo, provavelmente devido à lixiviação dessas cinzas em virtude do longo período do solo em pousio.

O biocarvão não interferiu nos grupos funcionais dos diferentes tratamentos, porém os valores de soma de bases (SB), a saturação por bases (V%), a capacidade de troca de cátions efetiva (t) e CTC a pH 7,0 (T) foram influenciados significativamente ( $p < 0.01$  e  $p < 0.05$ ) (Tabela 4). Na variável SB houve diferença significativa nas duas profundidades (0-10 cm e 10-20 cm) com o aumento em mais de 90% entre as doses de 0 e  $120 \text{ t.ha}^{-1}$ . Mesmo sendo considerado um solo distrófico ( $V\% < 50\%$ ), o V% apresentou resultado semelhante quando comparado à SB das profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm, havendo um aumento de aproximadamente 80% com o aumento das doses de biocarvão. A CTC efetiva também apresentou diferença significativa sendo a dose de  $120 \text{ t.ha}^{-1}$  com melhores valores nas duas profundidades.

Tabela 4. . Médias da soma em cmolc . kg<sup>-1</sup> de bases (SB), Capacidade de Troca de Cátions efetiva (t) e Capacidade de Troca de Cátions Potencial (T) do solo e a saturação por bases (V%) nas duas profundidades (0-10 e 10 - 20cm) em função das doses de biocarvão.

Profundidade: 0-10 cm				
Biocarvão (t.ha <sup>-1</sup> )	SB	t	T	V%
0	0,17 b	1,32 c	4,28 ab	3,94 b
40	0,24 ab	1,56 bc	4,52 ab	5,66 ab
80	0,28 a	1,72 ab	3,88 b	7,27 a
120	0,32 a	1,91 a	4,56 a	7,51 a
Profundidade: 10-20 cm				
Biocarvão (t.ha <sup>-1</sup> )	SB	T	T	V%
0	0,14 b	1,23 b	4,00 a	3,60 b
40	0,22 a	1,46 b	4,49 a	5,17 ab
80	0,24 a	1,57 b	3,78 a	6,46 a
120	0,28 a	1,96 a	4,61 a	6,13 a

\*Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey aplicado a 0,01 e 0,05 de probabilidade

As argilas minerais encontradas nos espectros de FT-IR e os óxidos de Alumínio são os principais colóides responsáveis pela capacidade de troca de cátions desses solos sob condições tropicais. Os baixos teores de matéria orgânica e os baixos valores de V%, SB e CTC provavelmente preenchida por hidrogênio e alumínio, mostram a limitação desse solo em termos de fertilidade. Contudo, o biocarvão promoveu um aumento da CTC conforme aumentaram as doses, pois a capacidade de troca catiônica está relacionada à área de superfície específica do biocarvão, que de acordo com Cohen-Ofri et al. 2006 sofreram alterações em suas características físicas e químicas criando cargas em suas estruturas que está relacionada com a adsorção de cátions da solução do solo. Essas alterações segundo esses autores se dão pelo aumento de cargas elétricas oriundas da oxidação dos compostos bioquímicos, levando a um aumento no número de compostos fenólicos, hidroxílicos, carbonílicos e quinonas e, conseqüentemente, a um aumento no número de cargas negativas resultante da substituição pelas cargas positivas no processo de oxidação.

Alguns desses grupos citados não estão presentes nos espectros de FT-IR deste trabalho, no entanto houve aumento da CTC na análise do solo com o aumento das doses, que demonstra que independente de alguns grupos funcionais o biocarvão ainda adiciona cargas ao solo em virtude de suas características estruturais. Esse aumento de cargas quando complementadas com adubos orgânicos e adubos químicos (fertilizantes) podem promover uma melhoria na qualidade química desses solos, aumentando sua capacidade produtiva, que podem ser explicados pela estrutura do carbono pirogênico e também pelos resultados encontrados por Abdullah et al. 2010; Deenik et al. 2010; Butnan et al. 2015 em que a pirólise causa alterações químicas diferentes no conteúdo

químico dos biocarvões que são influenciadas pela temperatura de pirólise e podem reter nutrientes presentes nos adubos minerais.

### 3.2 Espectros Raman

Para cada amostra de solo, foram obtidos espectros de sete regiões diferentes da partícula de biocarvão, focando sempre em regiões que apresentavam ser indício de biocarvão, com o objetivo de promover uma melhor caracterização das formas carbonosas presentes nos tratamentos. As imagens das partículas de cada tratamento T1, T2 e T3 de onde foram coletados os espectros podem ser visto na figura 12 (a), (b) e (c).

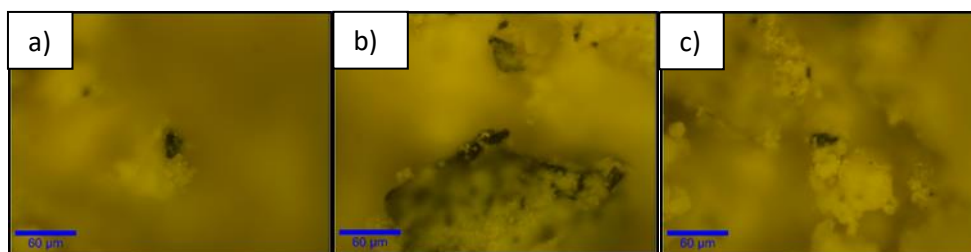


Figura 12. Partículas de biocarvão a 60 μm analisadas por Raman.

A figura 13 representa o espectro típico das amostras de partículas de biocarvão presentes em cada tratamento. A banda D próxima a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , e a banda G próxima a  $1580\text{ cm}^{-1}$  que pode ser observado por uma imagem de varredura Raman da partícula do T1 (Figura 14). De acordo com Legeros et al. 1967, as bandas apresentaram estruturas largas, o que é característico de carbono amorfo, que estão de acordo com as bandas encontrados neste trabalho. Os tratamentos T1, T2 e T3 apresentaram grande sobreposição entre os picos da banda D e G indicando que não houve diferença entre os espectros dos tratamentos.



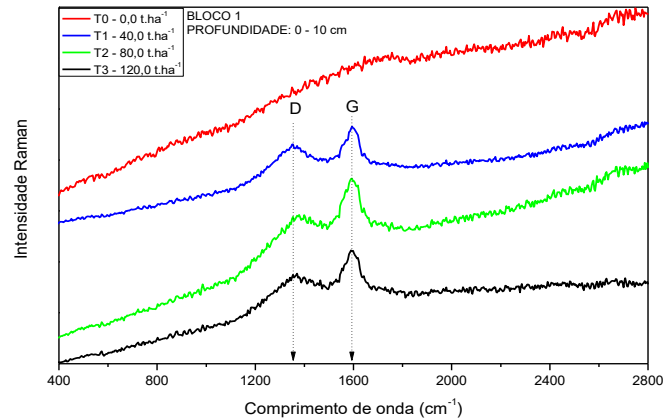


Figura 3. Espectros Raman das partículas de biocarvão referente a cada tratamento. As bandas D e G estão indicadas.

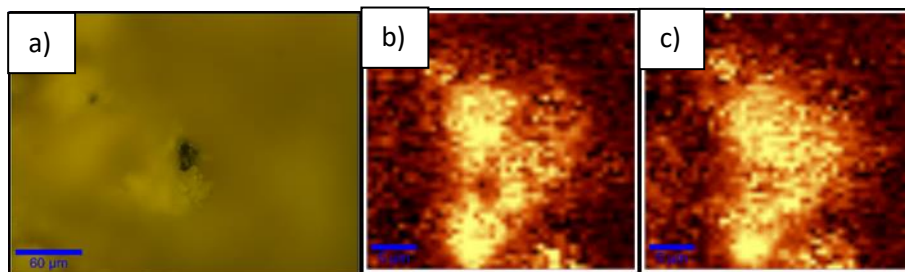


Figura 4. (a) Partícula do biocarvão, (b) e (c) distribuição dos carbonos referentes à formação da banda G e D respectivamente.

As formas das bandas possibilitam a análise de um conjunto de variáveis que indicam o grau de cristalinidade ou amorfização dos materiais carbonáceos (Robertson 2002). A figura 15 mostra um exemplo do ajuste adotado por Ribeiro-Soares et al. 2012 de uma partícula de biocarvão do tratamento 3 (T3), usando dois picos em formas Lorentzianas feito nos espectros das amostras das partículas de biocarvão de cada tratamento, onde se define os parâmetros que são utilizados neste trabalho, sendo ele a largura da banda a meia altura ( $\Gamma_D$  e  $\Gamma_G$ ).

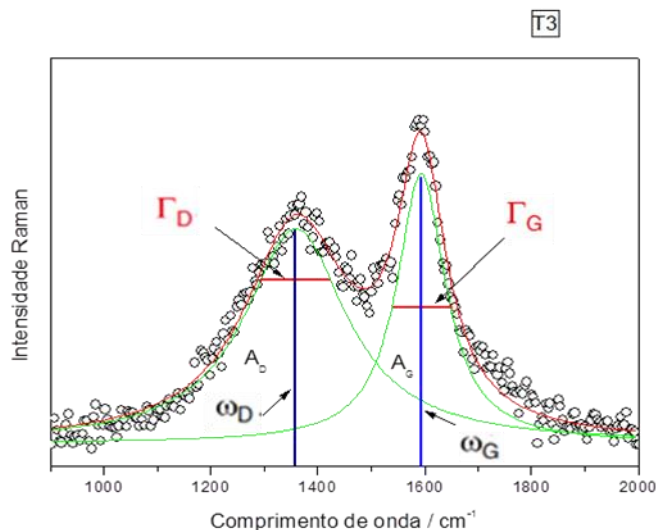


Figura 15. Bandas D e G (Ribeiro-Soares et al. 2012).

De modo geral, os carbonos de TPI exibem distribuição de  $\Gamma_G$  semelhante aos encontrados neste experimento, enquanto amostras de carvão vegetal exibem uma distribuição de  $\Gamma_G$  claramente distinta dos carbonos de TPI (Jorio et al. 2012; Ribeiro-Soares et al. 2012). Para isso visando obter uma visão sobre o aspecto estrutural utilizou a equação (Eq 1):  $La \text{ (nm)} = 496 / [ \Gamma_G - 15 ]$  (Ribeiro-Soares et al. 2012), onde  $\Gamma_G$  é a largura do pico a meia altura e  $La$  a Cristalinidade (nm).

Essa equação é utilizada na tentativa de elucidar o tamanho médio de cristalinidade dos carbonos amorfos encontrados nas amostras de solo. Para isso foi necessário excluir as linhas de bases dos três espectros obtidos, na faixa de base linear entre  $900 \text{ cm}^{-1}$  e  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Esse procedimento garante a detecção de diferenças relacionadas às propriedades estruturais entre os materiais estudados.

O conjunto de variáveis que indicam o grau de hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  e a cristalinidade de materiais estão relacionados com as formas da banda D e G. Utilizando dois picos Lorentzianos e a largura total na metade máxima da banda a partir das remoções da linha de base e o ajuste da banda (Figura 16 (a) e (b)) apresentou os valores no T1 ( $\Gamma_G = 87,17 \text{ cm}^{-1}$ ); T2 ( $\Gamma_G = 102,69 \text{ cm}^{-1}$ ); T3 ( $\Gamma_G = 110,69 \text{ cm}^{-1}$ ).

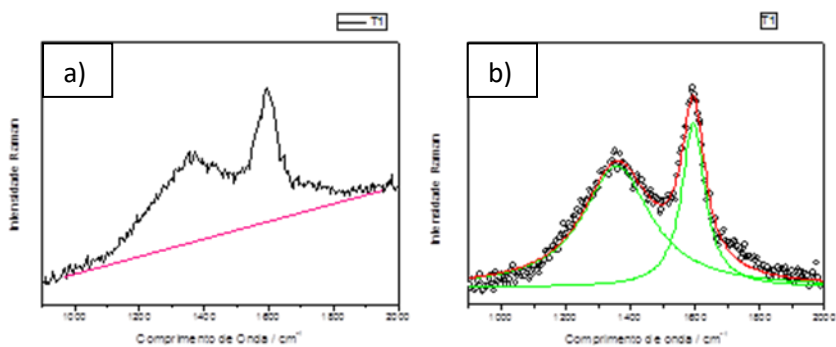


Figura 16. (a) Remoção das linhas de base. (b) Ajuste de bandas.

De acordo com a (Eq 1), os tamanhos de La típicos presentes nos três tratamentos (T1, T2 e T3) estão representados na figura 17 e apresentaram valores de ~7 nm, ~6 nm e ~5 nm respectivamente. Esses valores ficaram no mesmo limiar típico dos carbonos encontrados nas TPI's que estão entre os valores de 2 a 8 nm (Ribeiro-Soares et al. 2012), que também estão inseridos nas características Raman de carbono amorfo e nanoestruturas gráficas encontrados por Ferrari e Robertson 2000; Lucchese et al. 2010; Martins Ferreira et al. 2010.

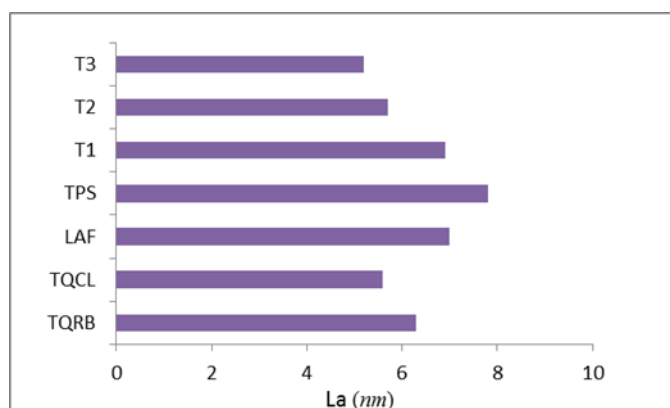


Figura 17. Tamanho médio dos cristalitos.

Quando comparado com biocarvões produzidos em laboratório os tratamentos apresentaram diferença, fato esse, que de acordo com Jorio et al. 2012 pode estar relacionado a processos oxidativos que ocorreram na superfície desse material, já que o núcleo apresenta arranjo mais organizado em relação a parte mais externa. De acordo com Ferrari e Robertson 2000; Lucchese et al. 2010; Martins-Ferreira et al. 2010 os valores de La dos biocarvões produzidos em laboratório apresentam valores superiores aos de TPI e aos valores encontrados neste trabalho variando de 7 a 11 nm.

Os carbonos dos três tratamentos também foram semelhantes aos valores encontrados na Terra Queimada do Ramal do Branco (TQRB), na Terra Queimada da Costa do Laranjal e latossolo de floresta (LAF) ficando nas faixas de 5 a 7 nm ( Falcão, 2015: Dados não publicados). Segundo Falcão et al. 2013, os carbonos negros de TPI depositados há milhares de anos são importantes para a manutenção da fertilidade do solo. Os resíduos de carvoarias depositados há 10 anos demonstraram características semelhantes aos das TPI's e Terras Queimadas da Amazônia, sendo as estruturas aromáticas responsáveis pela estabilidade prolongada desse tipo de material no solo.

Provavelmente esses materiais apresentam cargas em sua estrutura que possibilitam a retenção de cátions necessários ao desenvolvimento de plantas. Os pequenos tamanhos de cristalitos encontrados nas amostras permitem que os íons Ca (cálcio), O<sub>2</sub> (oxigênio) e P (fósforo) possam estar adsorvidos em sua estrutura carbonácea como relatado por Jorio et al.2012; Archanjo et al. 2014.

### 3.3 Fósforo Disponível, Carbono Total e Orgânico e Nitrogênio Total

Como o esperado, houve aumento nos teores de fósforo conforme o aumento das doses de biocarvão, nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm, como pode ser observado na tabela 5.

**Tabela 5. Teores médios de fósforo nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm em função dos tratamentos.**

Prof :0-10 cm		Prof: 10-20 cm	
Biocarv. (t ha <sup>-1</sup> )	Pdisp (mg dm <sup>-3</sup> )	Biocarv. (t ha <sup>-1</sup> )	Pdisp (mg dm <sup>-3</sup> )
0	6,58	0	2,64
40	7,11	40	2,87
80	8,28	80	3,18
120	9,41	120	3,79

Na profundidade de 0-10 cm, o T0 apresentou valores médios baixos (6,58 mg dm<sup>-3</sup>), enquanto o T3 apresentou os maiores valores médios (9,41 mg dm<sup>-3</sup>) ocorrendo um incremento de P no solo. Na profundidade de 10-20 cm os valores foram inferiores em relação à profundidade de 0-10 cm, apresentando no T0 os valores mais baixos (2,64 mg dm<sup>-3</sup>) e no T3 valores mais altos (3,79 mg dm<sup>-3</sup>). Poucas pesquisas tem relacionado o biocarvão com o efeito residual no solo, mas resultados encontrados neste trabalho mostram que resíduos de carvoarias retêm nutrientes no solo, como o fósforo, elemento carente nos solos amazônicos. A fixação de P envolve mecanismos de adsorção através

de ligações covalentes ou eletrostáticas e de precipitação com formação de compostos insolúveis. O biocarvão é um material que promove a liberação de P, sendo uma alternativa para suprir a deficiência desse elemento no crescimento das plantas cultivadas.

Zhang et al. 2017 e Yao et al. 2017 encontraram teores de P maiores em solos submetidos com BC, como foi encontrado neste trabalho. De acordo com esses autores, o aumento dos teores de P no solo pode ser explicado pela adsorção de íons fosfatos na estrutura do biocarvão, que de acordo com Laird et al. 2010 proporciona uma redução significativa na lixiviação deste elemento.

Os mecanismos de adsorção do P na estrutura do BC ainda é pouco conhecido (Lehmann 2007; Falcão et al 2006), porém segundo Madari et al. 2006 este aumento na disponibilidade de P pode ser relacionado com as ligações orgânicas da matéria orgânica e BC, enquanto que as ligações inorgânicas com argilominerais no solo o torna indisponível.

Os resultados mostram o comportamento linear em relação à aplicação de biocarvão, ou seja, à medida que aumenta as doses de biocarvão, aumenta os teores de P no solo como mostra a tabela 6. O mesmo comportamento pode ser verificado nos teores de carbono orgânico (CO), que na profundidade de 0-10 cm apresentou valores baixos no T0 (12,29 g kg<sup>-1</sup>) e mais altos no T3 (17,35 g kg<sup>-1</sup>) e na profundidade de 10-20 cm os valores no T0 (8,82 g kg<sup>-1</sup>) e no T3 (11,01 g kg<sup>-1</sup>) (Tabela 7). O aumento nos teores de fósforo pode estar diretamente relacionado ao aumento dos teores de carbono orgânico, pois as ligações orgânicas permitem que o fósforo se torne disponível para os vegetais, esses dados estão de acordo com os obtidos por Novak et al. 2009 e Peter et al. 2012 que verificaram um aumento nos teores de CO. À medida que aumenta-se as doses de biocarvão. Lehmann et al. 2006 também observou um incremento de até cinco vezes mais de CO com a aplicação de biomassa pirolisada, o que não foi constatado nesse trabalho, podendo estar relacionado com o tipo de biomassa utilizado e Lima 2014 também constatou um aumento nos estoques totais de CO no solo.

**Tabela 6. Curvas de regressão dos teores de fósforo e carbono orgânico nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm em função das doses de biocarvão.**

Variável:	Equação	R <sup>2</sup>	P (0,05)
P disp 0-10 cm	$y = 0,0242 x + 6,393$	0,9762*	0,0119

P disp 10-20 cm	$y = 0,0094 x + 2,559$	0,9488*	0,025
C org 0-10 cm	$y = 0,0429 x + 12,55$	0,9744*	0,0128
C org 10-20 cm	$y = 0,0145 x + 9,0248$	0,6278	0,2076

**Tabela 7. Teores médios de CO nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm em função dos tratamentos**

Prof: 0-10 cm		Prof: 10-20 cm	
Biocarvão (t ha <sup>-1</sup> )	CO (g kg <sup>-1</sup> )	Biocarvão (t ha <sup>-1</sup> )	CO (g kg <sup>-1</sup> )
0	12,29	0	8,82
40	14,44	40	10,25
80	16,39	80	9,49
120	17,35	120	11,01

De acordo com a análise de regressão da variância foram encontradas diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) (tabela 8) na profundidade de 0-10 cm, que tendem a aumentar proporcionalmente às doses de biocarvão, com um incremento superior a 80% entre o T0 e o T3. Lehmann et al 2006 também obteve resposta positiva em relação aos teores de CT com a aplicação de BC, que também foi observado por Novak et al. 2009 e Peter et al. 2012, indicando que o biocarvão aumenta os teores de carbono no solo, que contribui para o desenvolvimento de microrganismos no solo, podendo estocar carbono em solos de intensa exploração agrícola.

**Tabela 8. Teores de carbono total e nitrogênio total em função dos tratamentos.**

Variável	Equação	R <sup>2</sup>	P (0,05)
CT 0-10 cm	$Y = 0,12x + 17,336$	0,9918*	0,004
CT 10-20 cm	$Y = 0,054x + 16,227$	0,328	0,328
NT 0-10 cm	$Y = 0,0021x + 1,3813$	0,9666*	0,0168
NT 10-20 cm	$Y = 0,001x + 1,2088$	0,2731	0,4774

Houve aumento nos teores de nitrogênio total (NT) na profundidade de 0-10 cm conforme o aumento das doses de biocarvão como mostrado na tabela 8.

**Tabela 9. Teores médios de C Total e N Total em (g.kg<sup>-1</sup>)**

Biocarvão (t ha <sup>-1</sup> )	Prof: 0-10 cm		Prof: 10-20 cm	
	C Total	N Total	C Total	N Total
0	17,86	1,39	16,23	1,22
40	21,5	1,44	16,20	1,17
80	26,63	1,58	24,88	1,4
120	32,16	1,62	20,53	1,28

A profundidade de 0-10 cm na dose máxima apresenta maiores tendências a estocar carbono (Tabela 9). Outros experimentos de longo prazo também observaram aumento nos teores de NT após 1, 2 e 10 anos, sendo que a quantidade de nitrogênio varia de acordo com o tipo de material, o tempo de pirólise e as características do solo (Bai et al. 2015a, Zhao et al. 2015, Hosseini Bai et al 2016, Yao et al. 2017).

O uso de biocarvão pode ser eficaz na redução da emissão do óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e também pode reduzir a lixiviação de N-inorgânico dos solos, o que proporciona benefícios econômicos e ambientais nos sistemas agrícolas (Nobrega 2011). À medida que o teor de C aumenta no solo uma proporção de amônio no solo é imobilizada por microrganismos (Chan e Xu, 2009). Por mais que as emissões de C para a atmosfera proveniente do solo ainda sejam pequenas, a adição de BC reduz a atividade microbiana e estoca carbono no solo.

#### **4. CONCLUSÃO**

1- A análise por espectroscopia de FT-IR mostrou a presença de grupos funcionais semelhantes à latossolo de floresta e Terra Preta de Índio.

2- O aumento das doses de biocarvão melhoraram algumas características químicas do solo, apresentando incremento na CTC, SB e V%.

3- Os espectros Raman dos tratamentos T1, T2 e T3 estão na região de carbono amorfo das TPI e apresentam estabilidade elevada, estocando carbono no solo à longo prazo.



## 5. REFERÊNCIAS

Alves, D.S.; Pereira, J.L.G.; Souza, C.L.; Soares, J.V.; Yamagush, F. Characterizing landscape changes in central Rondônia using landsat T. M imagery. *International Journal of Remote Sensing* **1999**, *39*, 2875.

Archanjo, B.S.; Araujo, J. R.; Silva, A.M.; Capaz, R.B.; Falcão, N. P. S.; Jorio, A.; Achete, C. A. Chemical Analysis and Molecular Models for Calcium, Oxygen, Carbon Interactions in Black Carbon Found in Fertile Amazonian Anthrosoils. *Environmental Science Technology* **2014**, *48*, 7445.

Bai, S.H., Reverchon, F., Xu, C.Y., Xu, Z., Blumfield, T.J., Zhao, H., van Zwieten, L., Wallace, H.M. Wood biochar increases nitrogen retention in field settings mainly through abiotic processes. *Soil Biology Biochemistry* **2015<sup>a</sup>**, *90*, 232.

Bornemann, L., Welp, G., Amelung, W. Particulate organic matter at the fieldscale: rapid acquisition using mid-infrared spectroscopy. *Soil Science Society America Journal* **2010**, *74*, 1147.

Cançado, L. G. Raman Spectroscopy of Nanographites. *Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte*, 2006 p. 181.

Chan, K.Y., Xu, Z. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* vol. 1. Earthscan, London: UK, **2009**, pp. 67–84.

Chia, C. H.; Gong, B.; Joseph, S. D.; Marjo, C. E.; Munroe, P.; Rich, A. M. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX. *Vibrational Spectroscopy* **2012**, *62*, 248.

De Resende, E. I. P.; Mangrich, A. S.; Mangoni, A. P.; Scarpellini, M.; Casellato, A.; Fernández, T. Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita. *Química Nova* **2012**, *35*, 257.

Embrapa. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2062813/solo-brasileiro-agora-tem-mapeamento-digital>> . **2014**. Acesso em: Abril 2017.

Falcão N.P.S.; Borges L.F.; Efeito da fertilidade de terra preta de índio da Amazônia Central no estado nutricional e na produtividade do mamão hawaí (*Carica papaya* L.). *Acta Amazônica* **2006**; *36*, 401.

Falcão, N.P.S.; Moreira, A.; Comenford, N.B. A fertilidade dos solos de terra preta de índio da Amazônia Central. In: Teixeira, W.G. (org.). *As terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas*. Rio de Janeiro: EMBRAPA **2010**, *1*.

Falcão, N.P.S.; Oliveira, D. M.; Winklerprins, A. M. Contribuição do processo das terras queimadas para a formação das terras pretas de índio em quintais urbanos e rurais na Amazônia. In: Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas. *Goiânia*. Matéria Orgânica e Qualidade Ambiental 2013.

Dutta, B.; Raghavan, V. G. S.; Orsat, V.; Ngadi, M. Surface characterization and classification of microwave pyrolysed maple wood biochar. *Biosystems Engineering* **2015**, *131*, 49.

Falesi, I.C. O estado atual dos conhecimentos sobre os solos da Amazônia brasileira, In: zoneamento agrícola da Amazônia. Boletim técnico do Instituto de Pesquisa Agropecuária do Norte (IPEAN) 1972, (p. 3-5).

Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, *61*, 95.

Ferraz, J; Ohta, S; Salles, P.C. Distribuição dos solos ao longo de dois transectos em floresta primária ao Norte de Manaus (AM). In: Higuchi, N.; Campos, M.A.A.; Sampaio, P.T.B.; Santos, J. (Eds). *Pesquisas Florestais para a Conservação da Floresta e Reabilitação de Áreas Degradadas da Amazônia*. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. *Manaus, Amazonas* 1998, p. 110.

Ferreira, S.J.F.; Crestana, S.; Luizão, F.J.; Miranda, S.A.F. Nutrientes no solo em floresta de terra firme cortada seletivamente na Amazônia Central. *Acta Amazonica* **2001**, *31*, 381.

Ferreira, S.J.F.; Luizão, F.J.; Mello-Ivo, W.; Ross, S.M.; Biot, Y. Propriedades físicas do solo após extração seletiva de madeira na Amazônia central. *Acta Amazonica* **2002**, *32*, 449.

Ferreira, S.J.F.; Luizão, F.J.; Ross, S.M.; Biot, Y; Mello-Ivo, W.M.P. Soil water storage in an upland forest after selective logging in Central Amazonia. *Revista Brasileira Ciência do Solo* **2004**, 28, 59.

Glaser, B.; Balashov, E.; Haumaier, L.; Guggenberger, G.; Zech, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry* **2000**, 31, 669.

Glaser, B., Birk, J.J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, 82, 39.

Golchin, A.; Clarke, P.; Baldock, J.A.; Hogashi, T.; Skejmetad, J.O; Oades, J. M. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy: I whole soil and humic acid fraction. *Geoderma* **1997**, 107, 71.

Guo, Y., Wei, T., Wu, J., Huang, Z., Dai, J. Mechanism of Cu(II) adsorption inhibition on biochar by its aging process. *Journal Environmental Science* **2014**. 26, 2123.

Hammes, K.; Smernik, R.J.; Skjemstad, J. O.; Herzog, A.; Vogt, U.F; Schmidt, M.I. Synthesis and characterisation of laboratory charred grass straw (*Oryza sativa*) and chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. *Organic Geochemistry* **2006**, 37, 1629.

Haberhauer, G., Gerzabek, M.H. Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. *Vibrational Spectroscopy* **1999**. 19, 413.

Hosseini Bai, S., Xu, C.Y., Xu, Z.H., Blumfield, T.J., Wallace, H.M., Walton, D.A., Randall, B.W., Van Zwieten, L. Wood base biochar alters inorganic N. *Acta Horticulturae* **2016**, 1109, 151.

Jorio, A.; Ribeiro-Soares, J.; Cançado, L. G; Falcão, N. P. S.; Dos Santos, H. F.; Baptista, D. L.; Martins Ferreira, E. H.; Archanjo, B. S.; Achete, C. A. Microscopy and spectroscopy analysis of carbon nanostructures in highly fertile Amazonian anthrosoils. *Soil & Tillage Research* **2012**, 122, 61.

- Kern, D.C.; Kampf, N. Ação antrópica e pedogênese em solos com terra preta em Cachoeira-Porteira, *Pará*. Bol. Museu Paraense Emílio Goeldi 2005, 1: 187-201.
- Kim, W.; Shim, T.; Kim, Y.; Hyun, S.; Ryu, C.; Park, Y.; Jung, J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology* **2013**, 138, 266.
- Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., & Karlen, D. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma* **2010**, 158, 436.
- Leal, P. V. B.; Dos Anjos, J. P.; Magriotis, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. *Journal of Biotechnology and Biodiversity* **2011**, 2, 38.
- Legeros, R. Z; Trautz, O.R; Legeros, J.P; Klein, E; Shirra, W.P. Apatite Crystallites: Effects of Carbonate on Morphology. *Science* **1967**, 155, 1409.
- Lehmann, J.; Kern, D. C.; German, L.; Mccann, J.; Martins, G. C.; Moreira, A. Soil fertility and production potential. In: Lehmann, J.; Kern, D. C.; Glaser, B.; Woods, W. (Ed). Amazonian Dark Earths; origin, properties, management. *Dordrecht: Kluwer Academic Publishers* **2003**, 105.
- Lehmann, J.; Gaunt, J.; Rondon, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **2006**, 11, 395.
- Lehmann, J e Stephen, J. Biochar for Environmental Management. Biochar for Environmental Management: An Introduction 2009, 1-8.
- Leite, D. O; Prado, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o ensino Médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2012**, 34, 2504.
- Lepsch, I. Formação e Conservação dos Solos – São Paulo: Oficina de Textos 2002, 87.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Neves, E. G. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal* **2006**, 70, 1719.
- Lima, H.N. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. *Viçosa*, Universidade Federal de Viçosa. 2001, 4.

Lima, S. L.; Marimon-Junior, B. H.; Petter, F. A.; Tamiozzo, S.; Buck, G. B.; Marimon, B. S. Biochar as substitute for organic matter in the composition of substrates for seedlings. *Acta Scientia* **2013**, *35*, 333.

Lu, D.; Li, G.; Valladares, G. S.; Batistella, M. Mapping soil erosion risk in Rondônia, Brazilian Amazonia: using rusle, remote sensing and gis. *Land degradation and development* **2004**, *15*, 499.

Lucchese M. M; Stavale, F; Martins Ferreira, E. H; Moutinho M. V. O; Capaz, R. B; Achete, C. A; Jorio. A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, *48*, 1592.

Ludwig, B., Nitschke, R., Terhoeven-Urselmans, T., Michel, K., Flessa, H. Use of mid-infrared spectroscopy in the diffuse-reflectance mode for the prediction of the composition of organic matter in soil and litter. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science- Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde* **2008**, *171*, 384.

Macêdo, J. L. V.; Rodrigues, M. R.. Solos da Amazônia e o cultivo do dendezeiro. In: Viégas, I. J. M.; Müller, A. A. (Eds.). A cultura do dendezeiro na Amazônia Brasileira. Embrapa Amazônia Oriental, Belém, *Pará*. Embrapa Amazônia Ocidental, *Manaus, Amazonas* 2000, 73.

Madari, B. E.; Costa, A. R. da; Castro, L. M. de; Santos, J. L. S.; Benites, V. de M.; Rocha, A. de O.; Machado, P. L. O. de A. Carvão vegetal como condicionador de solo para arroz de terras altas (cultivar Primavera): um estudo prospectivo. *Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão*, 2006. 6 p. (Comunicado Técnico, 125).

Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Activated Carbon. [S.l.]: *Elsevier Science & Technology Books*, 2006.

Martins Ferreira, E. H; Moutinho M. V. O; F. Stavale, M. M; Lucchese; Capaz, R. B; Achete, C. A. Jorio. A. . Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Physical. Review B* **2010**, *82*, 125429.

Nelson, D. W.; Sommers, L. E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page, A.L.; Miller, R.H. & Keeney, D.R., eds. Methods of soil analysis: Chemical and microbiological properties. Part 2. Madison, *Soil Science Society of America* **1982**, 539.

Nguyen, T.T., Janik, L.J., Raupach, M. Diffuse reflectance infrared fouriertransform (drift) spectroscopy in soil studies. *Australian Journal Soil Reserach* **1991**, *29*, 49.

Nóbrega, Í. P. C. Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo (Doctoral dissertation, ISA/UTL), 2011. (Tese de Doutorado).

Novak, J. M.; Busscher, W. J.; Laird, D. L.; Ahmedna, M.; Watts, D. W.; Niandou, A. S. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Science, Madison* **2009**, *174*, 105.

Novotny, E. H.; Hayes, M. H. B.; Madari, B. E.; Bonagamba, T. J.; Azevedo, E. R.; Souza, A. A.; Song, G.; Nogueira, C. M.; Mangrich, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1003.

Pagano, M. C.; Ribeiro-Soares, J.; Cançado, L. G.; Falcão, N. P. S.; Gonçalves, V. N.; Rosa, L. H.; Takahashi, J. A.; Achete, C. A.; Jorio. A. Depth dependence of black carbon structure, elemental and microbiological composition in anthropic Amazonian dark soil. *Soil & Tillage Research* **2016**, *55*, 298.

Petter, F. A. Biomassa carbonizada como condicionador de solo: aspectos agrônômicos e ambientais do seu uso em solos de cerrado, *Universidade Federal de Goiás*, 2010. (Tese de Doutorado)

Pirie, A., Singh, B., Islam, K. Ultra-violet, visible, near-infrared, and midinfrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil properties. *Australian Journal Soil Reserach* **2005**, *43*, 713.

Rezende, E. I. P.; Angelo, L. C.; Santos, S.S.; Mangrich, A. S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. *Virtual Química* **2011**, *3*, 426.

Ribeiro-Soares, J.; Cançado, L. G.; Falcão, N. P. S.; Martins Ferreira, E. H.; Achete, C. A.; Jorio, A. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoil. *Journal Raman Spectroscopy* **2012**, *44*, 283.

Robertson, J. Diamond-like amorphous carbono. *Materials Science Engineering: R: Reports* **2002**, *37*, 129.

Rodrigues, A. G.; Galzerani, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, *São Carlos, SP*, Brasil, 2012.

Saikia, B.; Parthasarathy, G. "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India," *Journal of Modern Physics* **2010**, *1*, 206.

Sanchez, P. A.; Bandy, D. E.; Villachica, J. H.; Nicholaidis, J. J. Amazon basin soils: Management for continuous. *Crop production Science* **1982**, *216*, 21.

Sanchez, P.A.; Cochrane, T.T. Soils constrains in relation to major farming systems of tropical America. In: International Rice Research Institute, 1980, Los Banos. P . 106-139.

Schmidt, E.M.; Skjemstad, J.O.N.; Glaser, B.; Knicker, H.; Kogel-Knaber. Detection of charred organic matter in soils from a neolithic settlement in Southern Bavaria, Germany. *Geoderma* **2002**. *107*, 71.

Schubart, H.O.R.; Franken, W.; Luizão, F.J. Uma floresta sobre solos pobres. *Ciência Hoje* **1984**, *2*, 26.

Solomon, D; Lehmann, J; Kinyangi, J; Liang, B.Q; Schafer, T. Carbon K edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils. *Soil Science Society America Journal* **2005**, *69*, 107.

Sombroek, W.G. Amazon soil. A reconnaissance of the soils of the brazilian amazona region. Wageningen Centre for agricultural publication and documentation. 1966, 86.

Sousa, D.M.G.; Lobato, E. Agência Embrapa de Informação Tecnológica: Latossolos. Bioma Cerrado. Parque Estação Biológica, *Brasília – DF*, 2005.

Socrates, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, 2004.

Sparks, D.L; Arai, Y. Phosphate reaction dynamics is soils and soil componentes: a multiscale approach. *Advances in Agronomy* **2007**, *94*, 135.

Tang, J.; Lv, H.; Gong, Y.; Huang, Y. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and Mercury removal. *Bioresource Technology* **2015**, *196*, 355.

Vale Júnior, J. F.; Souza, M. I. L.; Nascimento, P. P. R. R.; Cruz, D. L. S. Solos da Amazônia: etnopedologia e desenvolvimento sustentável. *Agro@ambiente On-line* **2011**, *5*, 158.

Vaughn, S. F.; Kenar, J. A.; Eller, F. J.; Moser, B. R.; Jackson, M. A. Physical and chemical characterization of biochars produced from coppiced wood of thirteen tree species for use in horticultural substrates. *Industrial Crops and Products* **2015**, *66*, 44.

Vieira, L.S. Manual da Ciência do Solo. *São Paulo*. Ed. Agronômica Ceres. 1975, 17.

Vieira, L. S., Santos P.C.T.C. Amazônia seus solos e outros recursos naturais. Ed. Agronômica Ceres. *São Paulo*. 1987, 416.

Viscarra Rossel, R.A., Jeon, Y.S., Odeh, I.O.A., McBratney, A.B. Using a legacysoil sample to develop a mid-IR spectral library. *Australian Journal Soil Research* **2008**, *46*, 1.

Wang, C; Tu, Q.; Dong, D.; Strong, P. J.; Wang, H.; Sun, B. Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *280*, 403.

Wang, S.; Li, T.; Wu, L.; Zhang, L.; Dong, L.; Hu, X.; Li, C. Second-order Raman spectroscopy of char during gasification. *Fuel Processing Technology* **2015**. *135*, 105.

Yao, Q., Liu, J., Yu, Z., Li, Y., Jin, J., Liu, X., & Wang, G. Changes of bacterial community compositions after three years of biochar application in a black soil of northeast China. *Applied Soil Ecology* **2017**, *113*, 11.

Zhao, R., Coles, N., Wu, J. Carbon mineralization following additions of fresh and aged biochar to an infertile soil. *Catena* **2015**, *125*,183.

Zhang, R., Zhang, Y., Song, L., Song, X., Hänninen, H., & Wu, J. Biochar enhances nut quality of *Torreya grandis* and soil fertility under simulated nitrogen deposition. *Forest Ecology and Management* **2017**, *391*, 321.



Zech, W.; Haumaier, L.; Hempfling, R. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In: Mccarthy, P.; Clapp, C. E.; Malcom, R. L.; Blomm, P. R.; (Eds). Humic substances in soil crop sciences: selected readings.: ASA:SSSA , Madison, USA. **1990**, 187.