

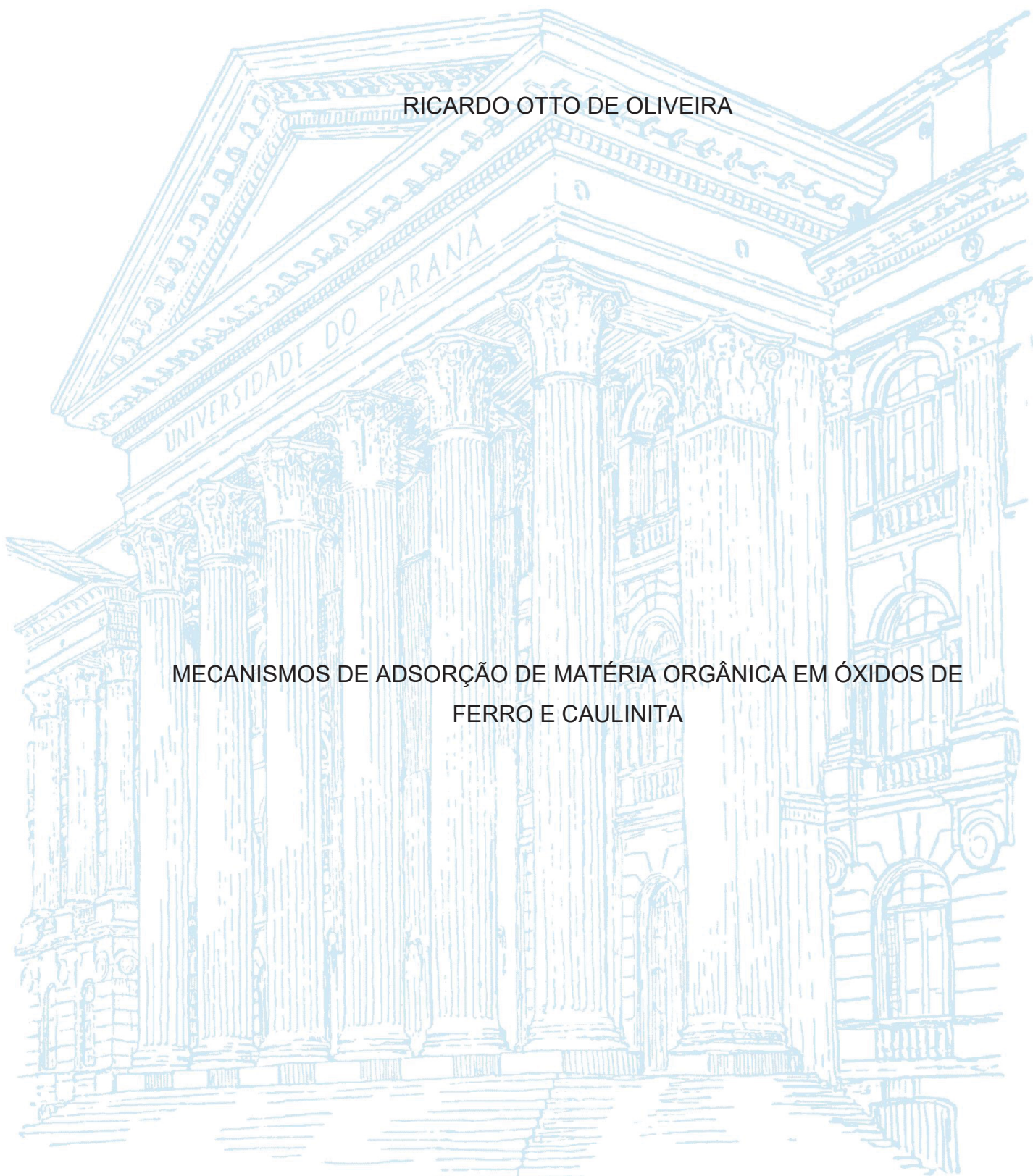
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RICARDO OTTO DE OLIVEIRA

MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM ÓXIDOS DE  
FERRO E CAULINITA

CURITIBA

2021



RICARDO OTTO DE OLIVEIRA

MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM ÓXIDOS DE  
FERRO E CAULINITA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientadora: Profa. Dra. Eloana Janice Bonfleur.

Coorientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo.

Prof. Dr. Jeferson Dieckow.

Prof<sup>a</sup>. Dra Bruna Ramalho.

CURITIBA

2021

Oliveira, Ricardo Otto de

Mecanismos de adsorção de matéria orgânica em óxidos de ferro e caulinita. - Curitiba, 2021.

83f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

Orientadora: Profa. Dra. Eloana Janice Bonfleur.

Coorientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo.

Coorientador: Prof. Dr. Jeferson Dieckow.

Coorientador: Profª. Dra Bruna Ramalho.

1. Matéria orgânica do solo. 2. Ciência do solo. 3. Manejo do solo. I. Bonfleur, Eloana Janice. II. Melo, Vander de Freitas. III. Dieckow, Jeferson. IV. Ramalho, Bruna. V. Título. VI. Universidade Federal do Paraná.

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **RICARDO OTTO DE OLIVEIRA** intitulada: **MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE MATERIA ORGANICA EM OXIDOS DE FERRO E CAULINITA**, sob orientação da Profa. Dra. ELOANA JANICE BONFLEUR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Agosto de 2021.

Assinatura Eletrônica  
07/09/2021 09:21:19.0  
ELOANA JANICE BONFLEUR  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
01/09/2021 22:57:13.0  
GIOVANA CLARICE POGGERE  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
31/08/2021 12:42:49.0  
BRUNA RAMALHO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TUIUTI DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
31/08/2021 12:33:43.0  
LETÍCIA DE PIERRI  
Avaliador Externo (INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O  
DESENVOLVIMENTO)

O presente trabalho é dedicado primeiramente a minha família: Pai, Mãe e Irmã, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando. Dedico também a todos os amigos, que assim como eu, nasceram em berço pobre e periférico, mas que ao longo da caminhada o sonho de fazer pesquisa e continuar os estudos foi ceifado pelos problemas sociais que assolam as periferias deste país. Em especial ao meu amigo e “irmão” Anderson.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e minha família, que em nenhum momento da caminhada deixou de me apoiar; sem o meu esteio familiar jamais estaria nos bancos universitários. Agradeço também a todas as boas energias emanadas por aqueles que querem o meu sucesso, que sorriem com as minhas vitórias e pedem por mim, diante de suas crenças, independente de qual seja.

Não tenho como esquecer de fazer um agradecimento em especial aos meus pais, Rosangela Otto de Oliveira e Lazaro Adilson de Oliveira, por toda abnegação em criar seus filhos de maneira reta e amorosa; a vocês, o meu mais singelo obrigado. Agradeço também a minha irmã Lazara, por ser a pessoa incrível que é, e ser norte em minha carreira acadêmica; ter alguém tão próximo em quem se espelhar, eu sei que é privilégio, então obrigado. Agradeço também a minha “irmãzinha” Maria Eduarda, por também apoiar minha caminhada.

Agradeço ainda aos meus grandes amigos: Marcos de Vasconcellos Gernet, que me apresentou o mundo da pós-graduação, e foi um dos primeiros parceiros de resumo científico juntamente com o amigo Carlos Birckolz; ao amigo Davi Santos Tavares pelo apoio em todas as horas de aperto nos estudos e cervejas filosóficas aos finais de semana; ao amigo Edvaldo Renner Cardoso, pelas boas risadas, ajudas incondicionais no início da metodologia do projeto e horas de estudos; ao amigo Danilo Martins por todas as boas piadas e ajudas nos processos laboratoriais; ao amigo Mateus Roveda Pilar pelos bons papos aos finais de semanas enfiados no laboratório da universidade para o desenvolvimento do projeto; ao casal de amigos Matheus “Suave” e Karol Tenffen, por todos os auxílios no decorrer da caminhada do mestrado; aos amigos, Renan e República John Beer, Stalone, Valdécio, Juliana, Élide, Deise, Samara, Dione e todo o pessoal da Pós, que tive o privilégio de compartilhar bons momentos.

Não posso deixar de agradecer também aos amigos do serviço, O grande parceiro Cb Soika pelas inúmeras vezes que mesmo em serviço, me ajudava a estudar e a repassar a matéria na viatura. Ao Cap Reinaldo, Sgt Moro, Sd Daniel, Sd Cristine, Sd Fransozi e Sd Karen, pelas palavras de incentivo e compreensão da

jornada dupla do estudar e trabalhar; sim! Vocês foram fundamentais para que eu conseguisse chegar até aqui, obrigado “Time P4”.

Agradeço também pela coorientação e apoio incondicional da Professora Doutora Bruna Ramalho, por me ajudar em todo processo metodológico do trabalho; à técnica de laboratório Maria, que foi mais que uma servidora presente nas instalações da UFPR, foi como uma mãe em diversos momentos, ajudando nas atividades desenvolvidas durante a pesquisa.

Um agradecimento em especial ao grande profissional Professor Doutor Vander de Freitas Melo, que transformou a minha perspectiva de pesquisa e pós graduação, por ser esse professor tão competente e humano deixando o peso dos estudos mais leves e mostrando que ensinar é uma mistura de competência, amor e dedicação. Vander, muito obrigado por tudo que fez por mim desde o aceite da orientação e todo o apoio ao termino das atividades da pós.

Agradeço ainda a orientadora Eloana Janice Bonfleur, pelas ideias de pesquisa e auxilio nos estudos durante o mestrado. Ao professor Doutor Jeferson Dieckow meu muito obrigado pelos ensinamentos e coorientação.

Por fim e não menos importante, agradeço a todos os servidores da UFPR e das escolas por onde passei, por darem as condições de um ambiente salutar aos estudos, agradeço também ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade de desenvolver pesquisa e me tornar mestrando, isso foi a realização de um sonho.

Ao mundo eu sou grato, por tudo que vivi até aqui!

*Eu não sei por quanto tempo vou caminhar, mas sei exatamente onde quero chegar.*

(O Autor, 2017)



## RESUMO

Os solos tropicais são caracterizados pelo elevado estágio de intemperismo e *turnover* da matéria orgânica. Com a mudança do uso e manejo do solo, a dinâmica do ciclo de carbono tem sido alterada nesses solos. Conseqüentemente, a decomposição da matéria orgânica do solo (MOS) vem sendo acelerada, juntamente com a liberação de gases do efeito estufa, principalmente o CO<sub>2</sub>. Uma das formas de estabilização e preservação da MOS é a sua associação com a fase mineral do solo, associação também chamada de interação organomineral. A MOS é preservada devido à alta energia de ligação contida nessas interações, o que diminui os processos oxidativos mediados pelos microrganismos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção do material orgânico oriundo de Organossolos aos minerais caulinita, hematita e goethita sintetizados em laboratório. Para tal, foram coletadas quatro amostras de Organossolos que foram submetidas a concentração do material orgânico utilizando tratamento com ácido fluorídrico (HF) 10%. Os ensaios de adsorção, foram conduzidos utilizando uma proporção de 0,5:2,0 g entre material orgânico e mineral, que foram dispostos em tubos Falcon com 30 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q para os três minerais e, adicionalmente para caulinita, um tratamento com 30 mL de CaNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> foi realizado para simular a formação de pontes catiônicas entre o mineral e o material orgânico. Após quatro ciclos, de oito horas de agitação e 48 horas de descanso, cada conjunto foi filtrado em membrana filtrante de 0,45 µm, sendo descartada a solução que passou pela filtragem. A estimativa da adsorção foi determinada por diferença no teor de carbono, determinado pelo analisador elementar, antes e após extrações sequenciais seletivas, utilizando os seguintes extratores: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> para adsorção por esfera externa; hexametáfosfato de sódio 0,05 mol L<sup>-1</sup> para MOS que interagiu por pontes de Ca; ditionito de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup> para adsorção à hematita e goethita por esfera interna; pirofosfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> para adsorção via precipitação de compostos orgânicos e; NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> para adsorção por esfera interna com a caulinita. A goethita foi o mineral de maior área superficial específica ASE (33,3 g m<sup>-2</sup>), maior redução de ASE após interação com a fração orgânica (~19,5%) e, maior média de carbono recuperado (~70,7 g kg<sup>-1</sup>) o que confirma sua maior capacidade de associação com a MOS em relação à hematita e caulinita. A utilização de hexametáfosfato de sódio não foi eficiente para remover o carbono ligado via pontes de cálcio com a caulinita. Baseado na maior recuperação de carbono dos diferentes extratores, o principal mecanismo de adsorção para os três minerais testados foi via formação de esfera interna. A extração com NaOH na caulinita recuperou teores maiores de C (14,07 g kg<sup>-1</sup> e 13,85 g kg<sup>-1</sup>) em relação ao ditionito de sódio utilizado para hematita e goethita (7,55 g kg<sup>-1</sup> a 11,54 g kg<sup>-1</sup>). Em outras palavras, houve interação de caráter mais covalente nos óxidos o que dificultou a ação dissolutiva do ditionito de sódio nos cristais de hematita e goethita devido ao recobrimento e oclusão causados pela MOS.

Palavras-chave: Interação Organomineral. Extração sequencial seletiva. Esfera Interna.

## ABSTRACT

Tropical soils are characterized by high weathering stage and organic matter turnover. Land use and management have led to changes in the dynamics of the carbon cycle in these soils. Consequently, the decomposition of soil organic matter (SOM) was accelerated along with the release of greenhouse gases, mainly CO<sub>2</sub>. One of the ways of stabilizing and preserving the SOM is its association with the mineral phase, also called organomineral interaction. Through this interaction, SOM is preserved due to the high binding energy contained in these interactions, which decreases the oxidative processes mediated by microorganisms. Therefore, the aim of this study was to study(?) the adsorption of organic material from Organosols to kaolinite, hematite and goethite minerals synthesized on laboratory. For this purpose, four samples of Organosols were collected and subjected to a concentration of organic material using 10% hydrofluoric acid (HF) treatment. The adsorption tests were carried out using a ratio of 0.5:2.0 g to the organic:mineral material, disposed in falcon tubes in 30mL of H<sub>2</sub>O Milli-Q for the three minerals and, additionally for kaolinite, another treatment with 30 mL of CaNO<sub>3</sub> 0.01 mol L<sup>-1</sup> was performed, in order to promote the simulation of cationic bridges between mineral and organic material. After four cycles of eight hours of agitation and 48 hours of rest, each set was filtered through a 0.45 µm filter membrane, and the solution that had passed through filtration was discarded. The adsorption was estimated by the difference in carbon content obtained by the elemental analyzer, before and after the selective sequential extractions. For this process the following extractors were used: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup> for adsorption by external sphere; 0.05 mol L<sup>-1</sup> sodium hexametaphosphate for MOS bridged by Ca; 0.5 mol L<sup>-1</sup> sodium dithionite for adsorption to hematite and goethite by inner sphere; 0.1 mol L<sup>-1</sup> sodium pyrophosphate for adsorption of precipitation of organic compounds and; 0.2 mol L<sup>-1</sup> NaOH for internal sphere adsorption with kaolinite. Goethite was the mineral with the highest specific surface area (SSA = 33.3 g m<sup>-2</sup>), the greatest reduction in SSA after interaction with the organic fraction (~19.5%) and the highest mean of recovered carbon (~70, 7 g kg<sup>-1</sup>); which confirms its greater ability to associate with SOM compared to hematite and kaolinite. The use of sodium hexametaphosphate was not efficient to remove the carbon bonded via calcium bridges with kaolinite. Based on the higher carbon recovery from the different extractors, the main adsorption mechanism for the three minerals tested was through the internal sphere formation. Extraction with NaOH in kaolinite recovered high levels of C (14.07 g kg<sup>-1</sup> and 13.85 g kg<sup>-1</sup>) compared to sodium dithionite used for hematite and goethite (7.55 g kg<sup>-1</sup> to 11.54 g kg<sup>-1</sup>). Thus, our findings suggest that a more covalent interaction occurred on the oxides, which hindered the dissolution action of sodium dithionite on the hematite and goethite crystals due to SOM coating and occlusion.

Keywords: Organomineral Interaction. Selective sequential extraction. Internal sphere adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO....	23
FIGURA 2 – CONFECÇÃO DA MISTURA.....	26
FIGURA 3- ASPECTO GERAL DAS MISTURAS MINERAL E MOS. ....	27
FIGURA 4 - ESQUEMA FATORIAL DE ENSAIO PARA UMA ESPECIE MINERAL.	28
FIGURA 5 – MINERAIS E SOLVENTES DE ADSORÇÃO. ....	28
FIGURA 6 - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE GOETHITA SINTETIZADA PELO MESMO MÉTODO DO PRESENTE ESTUDO.....	58
FIGURA 7 - MODELO TRIDIMENSIONAL TEÓRICO E IDEAL DA GOETHITA, MOSTRANDO OS TIPOS DE OXIGÊNIOS COORDENADOS AO Fe NA ESTRUTURA (a) E DETALHE DO OCTAEDRO DE Fe ISOLADO (b).....	59
FIGURA 8 - FIGURA 8– POSSIBILIDADES DE FORMAÇÃO DE CARGAS POSITIVAS E NEGATIVAS NA SUPERFÍCIE DA GOETHITA DE ACORDO COM O pH DO MEIO E A EXPOSIÇÃO DE HIDROXILAS DO TIPO A (a) E DO TIPO B (b).....	59
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ADSORÇÃO DE COMPOSTO ORGÂNICO POR ESFERA EXTERNA NA DUPLA CAMADA DIFUSA E NA CAMADA STERN E ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA NA SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE Fe (MODELO DE GOUY-CHAPMAN- STERN) EM pH 5,5 (GRANDE PREDOMÍNIO DE CARGAS POSI...)	60
FIGURA 10 - MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DO COMPOSTO ORGÂNICO NOS ÓXIDOS DE Fe EM pH 5,5.....	62
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EXPOSIÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS NA SUPERFÍCIE DA CAULINITA. ....	64
FIGURA 12 - MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DO COMPOSTO ORGÂNICO NO GRUPO ALUMINOL DA CAULINITA EM pH 5,5. ....	64

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS AMOSTRAIS.....	23
TABELA 2 - COMBINAÇÕES PARA INTERAÇÃO ORGANOMINERAL. ....	29
TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS.....	36
TABELA 4 - DADOS MINERALÓGICOS DAS AMOSTRAS DE CAULINITA, GOETHITA E HEMATITA. ....	37
TABELA 5 -COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS ORGÂNICAS.....	40
TABELA 6 - ASE DOS MINERAIS PUROS E APÓS INTERAÇÃO COM OS MATERIAIS ORGÂNICOS. OS NÚMEROS ENTRE PARÊNTESES REPRESENTAM A REDUÇÃO DA ASE APÓS A MISTURA COM A MOS EM RELAÇÃO AOS MINERAIS PUROS. ....	43

**Erro! Indicador não definido.**

**Erro! Indicador não definido.**

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1- TEORES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NAS AMOSTRAS DE MO1, MO2, MO3 E MO4.....	39
GRÁFICO 2 - RELAÇÃO MOLAR CARBONO: NITROGÊNIO. ....	40
GRÁFICO 3- EXTRAÇÃO DE FERRO NA HEMATITA POR DIFERENTES EXTRATORES.....	44
GRÁFICO 4 - EXTRAÇÃO DE FERRO NA GOETHITA POR DIFERENTES EXTRATORES.....	46
GRÁFICO 5 - EXTRAÇÃO DE SILÍCIO NA CAULINITA + H <sub>2</sub> O POR DIFERENTES EXTRATORES.....	47
GRÁFICO 6 - EXTRAÇÃO DE SILÍCIO NA CAULINITA COM Ca <sup>2+</sup> POR DIFERENTES EXTRATORES. ....	47
GRÁFICO 7 - EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NA CAULINITA POR DIFERENTES EXTRATORES.....	48
GRÁFICO 8 - EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NA CAULINITA COM Ca <sup>2+</sup> POR EXTRATOR.....	48
GRÁFICO 9 - CARBONO ORGÂNICO RESIDUAL TOTAL.....	49
GRÁFICO 10 - EXTRAÇÃO DE CARBONO NA HEMATITA POR DIFERENTES EXTRATORES.....	50
GRÁFICO 11 - EXTRAÇÃO DE CARBONO NA GOETHITA POR DIFERENTES EXTRATORES.....	50
GRÁFICO 12 - COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO DT, POR MATERIAL ORGÂNICO EM CADA MINERAL.....	51
GRÁFICO 13 - EXTRAÇÃO DE CARBONO NA CAULINITA-H <sub>2</sub> O POR DIFERENTES EXTRATORES. ....	52
GRÁFICO 14 - EXTRAÇÃO DE CARBONO NA CAULINITA-Ca <sup>2+</sup> POR DIFERENTES EXTRATORES. ....	52
GRÁFICO 15 - COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO HXP, POR MATERIAL ORGANICO EM CADA MINERAL.....	53
GRÁFICO 16 - COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO HXP, POR MATERIAL ORGANICO EM CADA MINERAL.....	53

GRÁFICO 17 - COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO HXP, POR MINERAL EM CADA MATERIAL ORGÂNICO.....	54
GRÁFICO 18 – COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO DT, POR MINERAL EM CADA MATERIAL ORGÂNICO.....	54
GRÁFICO 19– COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO PYR, POR MINERAL EM CADA MATERIAL ORGÂNICO.....	55
GRÁFICO 20– COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO NaOH, POR MINERAL EM CADA MATERIAL ORGÂNICO.....	55
GRÁFICO 21– CARBONO RESIDUAL NA HEMATITA POR MATERIAL ORGÂNICO .....	56
GRÁFICO 22 – CARBONO RESIDUAL NA GOETHITA POR MATERIAL ORGÂNICO.....	56
GRÁFICO 23 – CARBONO RESIDUAL NA CAULINITA-H <sub>2</sub> O POR MATERIAL ORGÂNICO.....	57
GRÁFICO 24 – CARBONO RESIDUAL NA CAULINITA-Ca POR MATERIAL ORGÂNICO.....	57
GRÁFICO 25- EXTRAÇÃO DE CARBONO POR DT NOS ÓXIDOS.....	61
GRÁFICO 26 - EXTRAÇÃO DE CARBONO POR DT E NaOH NO RESPECTIVO MINERAL.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

CO<sub>2</sub>- Dióxido de Carbono.

C – Carbono.

MOS- Matéria orgânica do solo.

pH- Potencial de hidrogênio.

CTC- Capacidade de troca catiônica.

CTA- Capacidade de troca aniônica.

PCZ- Ponto de carga zero.

Fe- Ferro.

OH- Hidroxila.

O- Oxigênio.

H<sup>+</sup>- Hidrogênio.

pKa- Logaritmo negativo da dessorção de um ácido.

AlOH- Hidróxido de Alumínio.

FeOH- hidróxido de Ferro.

DCD- Dupla camada difusa.

HF- ácido fluorídrico.

TFSA- Terra fina seca ao ar.

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Sulfato de Potássio.

(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>- Hexametáfosfato de Sódio.

(NaS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) -Ditionito de Sódio.

NaOH- Hidróxido de sódio.

L- Litro

g- Grama.

FeCl<sub>3</sub>- Cloreto de Ferro.

mL- Mililitro.

H<sub>2</sub>O- Água.

KOH- Hidróxido de Potássio.

°C- Grau Celsius.

mm- milímetro.

AO- Oxalato de Amônio.

Mol- Numero de Moléculas.

DRX- Difractometria de raios-X.

min- Minutos.

HNO<sub>3</sub>- ácido nítrico.

HCL- ácido Clorídrico.

COT- Carbono orgânico total.

ASE- área superficial específica.

UES- unidades experimentais.

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Nitrato de Calcio.

h- Horas.

RPM- rotação por minuto.

Al- Alumínio.

Si- Silício.

As- Arsênio.

Ni- Níquel.

mg kg- miligrama por quilo.

Pb- Chumbo.

Sb- Antimônio.

Cd- cádmio.

Co- Cobalto.

Ba- Bário.

P- Fosforo.

K- Potássio.

Ca- Calcio.

Mg- Magnésio.

Mn- Manganês.

Zn- Zinco.

Cu- Cobre.

Se- Selênio

Mo- Molibdênio.

ICHB- Índice de cristalinidade de Hughes & Brown.

LMH- Largura a meia altura.

DMC- Diâmetro médio do cristal.

PYR- Pirofosfato de Sódio.

DT- Ditionito de Sódio.

HXP- Hexametáfosfato de Sódio.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
2. 1 ÁREA DE COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO .....	23
2.2 AMOSTRAS DE GOETHITA, HEMATITA E CAULINITA .....	24
2.3 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS, IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO .....	25
2.3.1 Retirada de excesso de reagentes e material amorfo da síntese da goethita e identificação dos minerais por difratometria de raios X. ....	25
2.3.2 Identificação da composição elementar das frações orgânicas e minerais .....	25
2.3.3. Amostra combinada (mineral e MOS): Identificação dos teores de carbono orgânico total inicial das misturas (COT inicial) .....	26
2.3.4 Obtenção de área superficial específica da fração mineral e orgânica .....	27
2.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	27
2.4.1 Delineamento experimental .....	27
2.4.2 Procedimento padrão para início dos ensaios .....	29
2.4.3 Ensaio de adsorção .....	29
2.4.4 Separação e descarte do carbono orgânico solúvel (não adsorvido aos minerais) e resgate da mistura mineral e MOS .....	29
2.5 EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS .....	30
2.5.1 Procedimento padrão pré-extração .....	31
2.5.2 Extração com $K_2SO_4$ .....	31
2.5.3 Extração com hexametáfosfato de sódio (HXP) .....	31
2.5.4 Extração com ditionito de sódio (DT) .....	32
2.5.5 Extração com pirofosfato de Sódio (PYR) .....	33
2.5.6 Extração com NaOH .....	33
2. 6 CÁLCULO DO CARBONO ORGÂNICO (CO) DESSORVIDO EM CADA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL .....	34
2.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS .....	34
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>35</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO MINERAL ANTES DA MISTURA COM A MOS .....	35
3.1.1 Composição de elementos acessórios .....	35

3.1.2 Caracterização mineralógica .....	37
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA ANTES DA MISTURA COM OS MINERAIS .....	38
3.2.1 Teores de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) .....	38
3.2.2 Área superficial específica (ASE) do material orgânico .....	40
3.2.3 Composição química do material orgânico .....	40
3.3. VARIAÇÃO DE ASE DA MISTURA MINERAL + MATÉRIA ORGÂNICA EM RELAÇÃO AOS MINERAIS PUROS .....	42
3.4 EXTRAÇÃO DE CARBONO, FERRO, ALUMÍNIO E SILÍCIO NOS TRATAMENTOS SEQUENCIAIS .....	43
3.5. MECANISMOS DA INTERAÇÃO ORGANOMINERAL .....	57
<b>4 CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>
<b>APÊNDICE 1 - IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES DE DRX UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE DMC E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE HEMATITA .....</b>	<b>74</b>
<b>APÊNDICE 2 - IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES DE DRX UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE DMC E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GOETHITA .....</b>	<b>75</b>
<b>APÊNDICE 3 - IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES DE DRX UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE DMC E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAULINITA .....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO 1 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE CAULINITAS APÓS K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXO 2 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE GOETHITA APÓS K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXO 3 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE HEMATITA APÓS K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO 4 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE CAULINITA APÓS NaOH .....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO 5 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE CAULINITA COM PONTES DE CÁLCIO APÓS NaOH. ....</b>	<b>81</b>
<b>ANEXO 6 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE HEMATITA APÓS DITIONITO .....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO 7 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE GOETHITA APÓS DITIONITO .....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A emissão de CO<sub>2</sub> e gases do efeito estufa vem alterando a composição gasosa da atmosfera terrestre e a temperatura média do planeta está aumentando (UNFCCC, 2015). Com os avanços das ações humanas e a mudança no manejo da terra, alterou-se a dinâmica do ciclo de carbono e conseqüentemente seus estoques no solo (LAL; BRUCE, 1999).

O solo é o maior reservatório de carbono do planeta (LAL, 2004; HAMILTON e FRIESS 2018), o que o torna peça fundamental no sequestro de carbono e no combate ao efeito estufa (CERRI e CERRI et al., 2007). O processo responsável pela acumulação do carbono no solo é a formação e estabilização da matéria orgânica do solo (MOS), onde a interação da MOS com a fração mineral do solo propicia proteção dos compostos orgânicos frente a sua decomposição (XIAO et al., 2016). Essa interação acontece principalmente com os minerais da fração argila (SALTON et al., 2005).

As regiões tropicais, com suas altas temperaturas e índices pluviométricos, apresentam alta taxa de decomposição, mineralização e oxidação da MOS (CRASWELL e LEFROY, 2001). Os solos dessas regiões têm elevado estágio de intemperismo e os principais constituintes da fração mineral do solo são óxidos de Fe e Al e caulinita. Esses minerais apresentam cargas dependentes de pH e o predomínio de CTC e CTA ocorre em função do grau de protonação (ponto de carga zero - PCZ) das hidroxilas de borda de cada mineral (ALLEONI et al. 2009).

A caulinita, mineral silicatado, é composta por uma lâmina tetraédrica de Si e uma lâmina octaédrica de Al. As suas cargas são oriundas das ligações químicas não satisfeitas de suas bordas quebradas, portanto variam de acordo com o pH do meio. A caulinita apresenta baixo valor de PCZ, o que confere predomínio de cargas negativas ao mineral em valores de pH superiores a 3,5 (SPOSITO 1989).

Os óxidos de Fe apresentam altos valores de PCZ (8-9), o que os tornam minerais com predomínio de cargas positivas na faixa comum de pH encontrados nos solos (4-7) (ALLEONI et al. 2009). Já a MOS, normalmente, apresenta elevada densidade de cargas negativas de superfície, principalmente pela grande ocorrência de radicais carboxílicos, que apresentam baixo PCZ (3-4), dessa maneira a matéria orgânica presente em solos com elevado estágio de intemperismo, propicia a

redução do PCZ, pois os grupos carboxílicos dissociam-se em pH mais baixos que os óxidos de ferro alumínio e caulinita (KLEBER et al., 2015).

A proteção química que a interação organomineral exerce deve-se, principalmente, à forte ligação covalente que é gerada entre as duas frações, exigindo dos micro-organismos decompositores alto gasto energético para a quebra destas ligações. As ligações dos minerais com a MOS ocorrem de diversas maneiras, de acordo com a complexidade do composto orgânico e do mineral em questão (SPOSITO, 1989).

Os sítios ativos, ou grupos funcionais orgânicos, são os responsáveis pela interação das moléculas orgânicas. Os principais grupos funcionais presentes na MOS são: carboxila, enol, OH-fenólicas, quinona, OH-alcoólico, éter, cetona, aldeído, éster, amina, amida, alquila e O-alquila (SPARKS, 2003). Esses grupos têm comportamentos distintos de acordo com o pH. Os grupos carboxílicos, enol, OH-fenólico e quinona, por exemplo, apresentam comportamento ácido (formação de CTC), enquanto os grupos funcionais nitrogenados têm comportamento alcalino (formação de CTA). Os demais grupos são considerados neutros (DICK et al., 2009).

Além dos diversos grupos funcionais presentes na MOS ocorre variação na forma com que cada grupo pode interagir com os compostos minerais. Os principais mecanismos são: complexo de esfera externa; complexo de esfera interna; ponte de cátion; ligação de hidrogênio; e interação hidrofóbica (KLEBER et al., 2015).

A interação por esfera interna ocorre quando não se tem moléculas de água interpostas entre a superfície do mineral e a superfície orgânica. Já na interação de esfera externa existe no mínimo uma molécula de água na camada de hidratação do adsorbato. A interação por atração eletrostática de cargas opostas (esfera externa) ocorre quando a MOS apresenta predomínio de CTC e os minerais (principalmente óxidos de Fe e Al) apresentam predomínio de CTA (DICK et al., 2009).

Na ligação por pontes de hidrogênio existe a interação entre dois compostos e o  $H^+$ , do tipo A-H-B, onde o composto B tem um par eletrônico desemparelhado, e ambos os compostos têm alta eletronegatividade. Um orbital atômico A e outro orbital do composto B, juntamente com o orbital do hidrogênio, misturam-se para formar três orbitais moleculares (DICK et al., 2009).

A ponte catiônica acontece quando os minerais e a MOS apresentam excesso de cargas negativas. Isso é muito comum quando se trata da interação esmectita-MOS ou caulinita-MOS. Os cátions quebram a repulsão entre as cargas negativas

dos minerais e da MOS, permitindo a aproximação física dos coloides (KLEBER et al., 2015).

A interação hidrofóbica acontece quando moléculas hidrofóbicas se aderem à superfície de outras moléculas e compostos hidrofóbicos, em regiões não polarizadas repelindo a água nessas interações (SPOSITO, 1989).

Os grupos funcionais mais reativos e abundantes presentes na MOS são os grupos OH-fenólicos e carboxílicos (SPOSITO, 1989). O grupo carboxílico, por sua vez, é o grande responsável pelo desenvolvimento de carga negativa na MOS nos pHs comuns encontrados nos solos, pelo seu baixo pKa (em torno de 3). Já o grupo fenólico sofre desprotonação em pH mais alto, não desenvolvendo tão facilmente carga negativa. Esses dois grupos funcionais estão envolvidos em diversas interações com os minerais como: esfera interna, esfera externa, coordenação de superfície, ligação de hidrogênio, troca catiônica, formação de quelatos, entre outros (DICK. et al.,2009). Diversos autores já descreveram a complexidade de interação do grupo carboxílico com os grupos reativos aluminol (-AlOH), ferrol (-FeOH) e silanol (-SiOH) dos minerais (HWANG et al., 2007; CHERNYSHOVA et al., 2011).

As hidroxilas fenólicas, assim como os grupos carboxílicos, foram estudadas por diversos autores. Borer e Hug (2014) evidenciaram que a MOS, por possuir grupos funcionais, interagem com as superfícies dos óxidos metálicos, reagindo de forma rápida, efetuando troca de ligantes, gerando ligações covalentes entre os compostos.

A MOS pode interagir como cátion e dessa forma deslocar átomos ou moléculas positivas adsorvidas na dupla camada difusa (DCD), como também pode apresentar comportamento de ânion (mais comum), e dessa maneira, deslocar um ânion da DCD do mineral (DICK et al.,2009).

Fontes (1990) observou que a matéria orgânica interagiu com a goethita de maneira estável, chegando a diminuir a adsorção de fosfato pelo óxido de Fe, enquanto cristais de goethita livres de matéria orgânica, mostraram alta capacidade de fixação de fosfato. Usando infravermelho, esse autor constatou que a interação com a superfície da goethita era do tipo troca de ligantes (esfera interna).

Kaiser et al. (1997) usaram as técnicas de espectroscopia de DRIFT e C-RMN para mostrar que grupos carboxílicos e estruturas aromáticas foram importantes na adsorção de material orgânico em óxidos de Fe sintéticos e naturais. A fração hidrofóbica da MOS apresentou maior atração química pela superfície da goethita

comparado com a fração hidrofílica. Os autores explicaram que tal processo pode ter ocorrido pelo maior peso molecular, como também a maior quantidade de estruturas aromáticas, ou a um arranjo estrutural favorável dos grupos funcionais da fração hidrofóbica.

Gu et al. (1994) também observaram que o mecanismo de interação mais abundante na ligação entre óxidos de Fe sintéticos e a MOS foi a troca de ligantes entre a superfície dos minerais e os grupos carboxílicos e hidroxílicos da MOS.

Varadachari et al. (1997) relataram que a interação entre hematita e a MOS foi mais intensa do que com a goethita, chegando a ser até 60% mais intensa na hematita em comparação à goethita.

Quando a caulinita apresenta seus grupos reativos desprotonados, o principal tipo de interação desse mineral com a fração orgânica ocorre por meio da ponte de cátions, onde em solos com pH mais próximos a neutralidade, essas interações são viabilizadas pelo  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , e em solos ácidos pelo  $\text{Al}^{3+}$  (OADES, 1988).

A cristalinidade dos minerais é outro ponto chave na interação com a fração orgânica. O arranjo espacial define a área superficial específica e o tamanho dos cristais, bem como a exposição de cargas e a reatividade dos minerais (Coward et al., 2017). Heckmann et al. (2018) extraíram grande quantidade de carbono de óxidos de Fe amorfos ou pouco cristalinos, demonstrando a influência da cristalinidade na interação organomineral.

O par hematita e goethita apresentam configurações estruturais distintas, impactando na quantidade de hidroxilas reativas que cada um dos minerais expõe em sua superfície. A hematita por apresentar maior quantidade de ferro em sua estrutura, tem maior quantidade de hidroxilas bi ou tri coordenadas por cátions centrais de  $\text{Fe}^{3+}$ , já a goethita, por possuir menor quantidade de ferro estrutural, pode apresentar até 75% de suas hidroxilas de borda com apenas um átomo de  $\text{Fe}^{3+}$  na coordenação dos oxigênios, fazendo com que o mineral desenvolva maior reatividade (FONTES et al., 2001).

A complexidade das interações entre as duas frações, bem como a diversidade dos compostos orgânico e mineral, tem tornado difícil os estudos de mecanismos da interação em amostras de solo. As interações organominerais nessa situação têm sido estudadas, principalmente, de forma indireta, por meio de análises de correlações. Dessa maneira, o presente trabalho busca analisar por meio de extrações seletivas e sequenciais, os principais mecanismos de interação

organomineral desenvolvido pelos três principais minerais encontrados nos solos intemperizados: hematita, goethita e caulinita. Tendo como objetivo isolar os efeitos das interações organominerais, pelo uso de minerais puros e compostos orgânicos concentrados de Organossolos.

A utilização da extração sequencial e seletiva visa a comprovação da eficiência da metrologia na identificação dos mecanismos de interação organomineral. A idealização da etapa com hexametáfosfato de sódio na retirada de material orgânico que interagiu com a fração mineral por meio de pontes de cátions foi proposta pelo autor, baseando-se na capacidade dispersiva do cátion  $\text{Na}^+$  e na complexação de  $\text{Ca}^{2+}$  efetuada pelo ânion de hexametáfosfato. A seleção de dois grupos de minerais visou a avaliação das interações sob duas perspectivas de potenciais elétricos: caulinita – predomínio de cargas negativas; óxidos de Fe – predomínio de cargas positivas. Adicionalmente, testaram-se dois efeitos na interação com a MOS:  $\text{Ca}^{2+}$  para realização de pontes de cátions na caulinita e; tipo de óxido de Fe (hematita e goethita).

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

Foram realizados ensaios de adsorção entre compostos orgânicos e os minerais puros hematita, goethita e caulinita. O material orgânico utilizado foi extraído de Organossolos de várzeas do rio Iguaçu, que foram previamente tratados com HF para remoção de minerais silicatados e concentração dos compostos

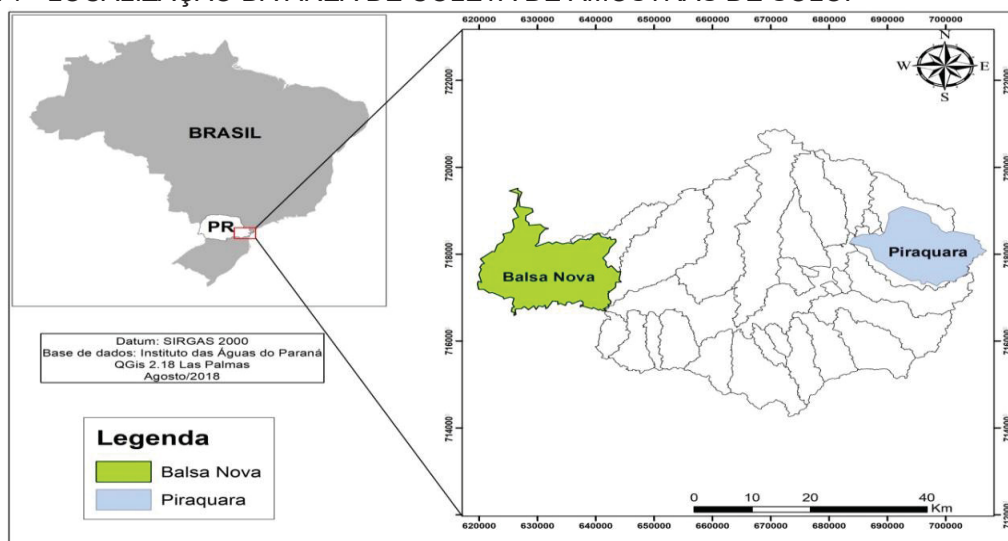
orgânicos. Os óxidos de Fe foram sintetizados em laboratório, enquanto a caulinita padrão foi adquirida comercialmente.

O estudo da interação organomineral foi realizado por ensaios de adsorção de forma isolada (interação não competitiva) entre a matéria orgânica e os minerais. Ao término dos ensaios foram realizadas extrações sequenciais de dissolução seletiva com cinco extratores diferentes: Sulfato de Potássio ( $K_2SO_4$ ), hexametáfosfato de sódio ( $Na_6P_6O_{21}$ ), ditonito de sódio ( $Na_2S_2O_4$ ), pirofosfato de sódio ( $Na_4P_2O_7$ ), e Hidróxido de Potássio NaOH. As extrações sequenciais objetivaram a identificação dos mecanismos de interação entre as frações minerais e orgânicas.

## 2. 1 ÁREA DE COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO

O estudo foi realizado com solos dos municípios de Piraquara e Balsa Nova. Os municípios pertencem à região metropolitana de Curitiba-PR (Figura 1).

FIGURA 1 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO.



FONTE: Cardoso (2020).

As quatro amostras foram coletadas dos cinco cm superiores de Organossolos ao longo da margem do rio Iguaçu. A localização dos pontos de coleta e suas características estão descritas na Tabela 1, sendo duas amostras coletadas no município de Piraquara e duas em Balsa Nova.

TABELA 1 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS AMOSTRAIS.

Ponto de coleta	Coordenadas geográficas (GMS)	Vegetação predominante	Cidade
-----------------	-------------------------------	------------------------	--------



1	25°27'45,08''S 49°7'9,47''W	<i>Typha domingensis</i> , <i>Baccharis trimera</i> , <i>Phlebotidium decumanum</i> , Cyperaceae	Piraquara
2	25°26'24,61''S 49°6'52,32''W	<i>Phlebotidium decumanum</i> , Cyperaceae, <i>Hypolytrum</i> <i>pungens</i>	Piraquara
3	25°34'17,94''S 49°37'58,33''W	Cyperaceae, <i>Typha</i> <i>domingensis</i> , Bromeliaceae	Balsa Nova
4	25°35'2,32''S 49°38'34,17''W	<i>Brachiaria</i> , Cyperaceae	Balsa Nova

FONTE: Adaptado de Mazzetto et al. (2019)

Os solos coletados foram secos a 40 °C em estufa com ventilação forçada por 24 h. Ao fim deste processo, as amostras foram homogeneizadas e peneiradas em malha de 0,2 mm.

Para concentração do material orgânico, cerca de 10g de solo orgânico foi tratada sequencialmente oito vezes com ácido fluorídrico HF 10% (SCHMIDT, KNICKER e HATCHER, 1997). Após este processo, aliquotas de 0,2g de amostras foram submetidas a combustão seca em analisador elementar Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany), localizado no laboratório de Biogeoquímica do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná.

Para determinar o teor total inicial de carbono. As amostras orgânicas tratadas com HF foram denominadas MO1 e MO2 para as oriundas dos municípios de Piraquara, e MO3 e MO4 para as coletadas em Balsa Nova.

## 2.2 AMOSTRAS DE GOETHITA, HEMATITA E CAULINITA

Os óxidos de Fe foram sintetizados a partir do método descrito por Böhm (1925) e Schwertmann e Cornell (2000). Em recipiente de polietileno com capacidade de 2L foi adicionado 27,03 g de FeCl<sub>3</sub> e 100 ml de H<sub>2</sub>O Milli-Q (18.2 MΩ cm a 25°C - Millipore Direct-Q System). Em outro recipiente foi diluído 41,58 g de KOH em 180 ml de H<sub>2</sub>O Milli-Q. Após este processo, as duas soluções foram misturadas lentamente sob constante agitação. Imediatamente ao término deste processo, o recipiente foi aferido para 2L com H<sub>2</sub>O Milli-Q e a solução aquecida a

70°C por 60 h. Durante o processo de elevação do pH com KOH, formou-se um volume marrom-avermelhado de ferrihidrita. Quando aquecido a 70 °C, a goethita, de cor marrom amarelado, foi formada.

Para obtenção da hematita, a goethita foi aquecida a 400 °C por 72 h. Ao elevar a temperatura, as moléculas de H<sub>2</sub>O estrutural do composto  $\alpha$ -FeOOH (goethita) são retiradas, formando-se hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As amostras secas de goethita e hematita sintetizadas foram maceradas e peneiradas em malha de 0,2 mm.

A caulinita foi adquirida na WARD'S Natural Science Establishment, Inc. Trata-se de amostra padrão de caulinita extraída de uma mina de caulim. Assim como os minerais sintetizados em laboratório, as amostras secas de caulinita foram maceradas e peneiradas em malha de 0,2 mm.

### 2.3 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS, IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO

2.3.1 Retirada de excesso de reagentes e material amorfo da síntese da goethita e identificação dos minerais por difratometria de raios X.

Após a síntese da goethita, efetuou-se o tratamento da amostra com oxalato de amônio (OA - 0,2 mol L<sup>-1</sup> pH 3,0), na proporção entre amostra e solução de 1:40 (Mckeague & Day, 1966), para retirada de materiais amorfos e outros artefatos formados no processo de síntese.

A caulinita, hematita e goethita foram estudadas por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em aparelho Panalytical X'Pert3 Powder equipado com goniômetro vertical (40 kV, 40 mA radiação CuK $\alpha$  – 0,15418 nm) numa faixa de varredura 4 a 60 °2 $\theta$ , com velocidade angular de 0.4 °2 $\theta$  s<sup>-1</sup>. O difratômetro era equipado com detetor Xcelerator Scientific e filtro de Ni.

2.3.2 Identificação da composição elementar das frações orgânicas e minerais

Para a identificação da composição elementar da hematita, goethita, caulinita e do material orgânico tratado com HF foi feita a dissolução de alíquotas desses materiais pelo método EPA 3051a (USEPA, 1998). Cerca de 0,2000 g das amostras

orgânicas e minerais foram acondicionadas em tubos de teflon e levadas para forno micro-ondas (Mars Xpress 6, CEM), com 9mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 3mL de HCL concentrado. As amostras foram submetidas a uma potência de 1200 a 1800 W por 5 minutos e 30 segundos até atingir a temperatura de 175°C, a qual foi mantida por um período de 4 minutos 30 segundos. Com o resfriamento das amostras até temperatura ambiente, a solução da digestão foi filtrada e acondicionada em frascos plásticos estéreis de 50 mL.

Os extratos foram analisados por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O método EPA 3051a é reconhecido pela extração pseudo-total dos elementos na caulinita, pois não contém HF, mas verifica-se a extração total de elementos na hematita e goethita (MELO et al., 2016; GUEDES, 2019).

### 2.3.3. Amostra combinada (mineral e MOS): Identificação dos teores de carbono orgânico total inicial das misturas (COT inicial)

A mistura mineral e MOS foi composta de 0,5 g de material orgânico e 2 g de material mineral (relação 4:1) adaptado de Singh et. al. (2016) a alta relação adsorvente: adsorbato serve para atingir a capacidade máxima de adsorção do sistema. (Figura 2). Cada mineral (hematita, goethita e caulinita) foi misturado a cada uma das amostras orgânicas MO1, MO2, MO3 e MO4 (Figura 3). Em seguida foram retiradas alíquotas de 50mg de cada mistura para determinação do COT inicial.

FIGURA 2 – CONFECÇÃO DA MISTURA.



FONTE: O Autor (2021).

FIGURA 3- ASPECTO GERAL DAS MISTURAS MINERAL E MOS.



FONTE: O Autor (2021).

Para a determinação do COT inicial foi utilizado combustão a seco em um aparelho CNH Vario Elementar®. O teor de C inicial serviu tanto para quantificação de carbono nas amostras iniciais, quanto para a base de cálculos de redução de carbono após cada etapa da extração sequencial.

#### 2.3.4 Obtenção de área superficial específica da fração mineral e orgânica

A determinação de área superficial específica (ASE) dos minerais puros, das amostras MO1, MO2, MO3 e MO4 e das misturas (material orgânico + mineral) foram determinadas pelo método de adsorção com N<sub>2</sub> (BET - Brunauer, Emmett e Teller, 1938).

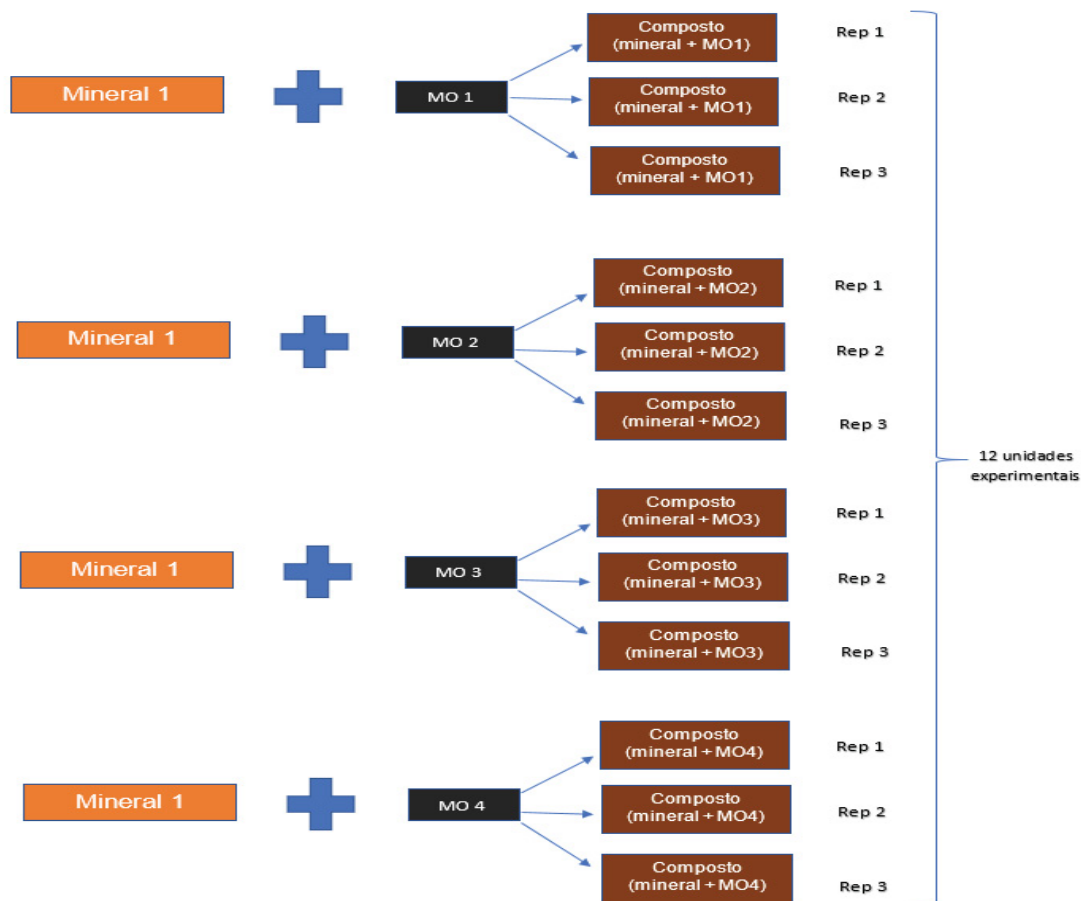
As amostras foram secas a 40° C, moídas em almofariz de ágata, tamisadas em peneira de 200 µm e levadas ao aparelho Nova 4000e Surface Area & Pore Size Analyzer.

## 2.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

### 2.4.1 Delineamento experimental

Os ensaios de adsorção foram executados de forma individual para cada mineral (Figuras 4 e 5). Hematita, goethita e caulinita foram misturadas às quatro amostras de material orgânico tratado com HF (MO1, MO2, MO3 e MO4).

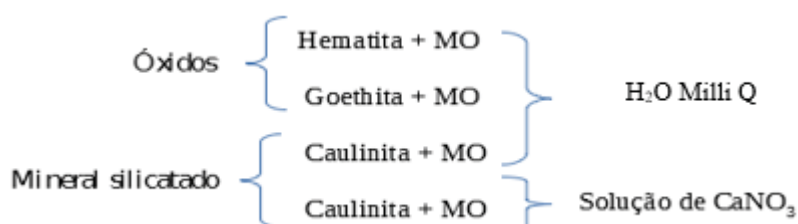
FIGURA 4 - ESQUEMA FATORIAL DE ENSAIO PARA UMA ESPECIE MINERAL.



FONTE: O Autor (2021).

Ao final, foram constituídas 48 Unidades Experimentais (UEs) (Tabela 2): 4 materiais orgânicos (MO1, MO2, MO3 e MO4) x 3 minerais (hematita, goethita e caulinita), em solução de água Milli-Q. Adicionalmente, a caulinita foi avaliada tanto em solução aquosa, quanto em solução de nitrato de cálcio. Cada UE foi avaliada em três repetições.

FIGURA 5 – MINERAIS E SOLVENTES DE ADSORÇÃO.



FONTE 1: O Autor (2021).

TABELA 2 - COMBINAÇÕES PARA INTERAÇÃO ORGANOMINERAL.

MINERAL + SOLUÇÃO	Amostras			
	MO1	MO2	MO3	MO4
Goethita + H <sub>2</sub> O Milli-Q (1)	Composto A1	Composto B1	Composto C1	Composto D1
Hematita+ H <sub>2</sub> O Milli-Q (2)	Composto A2	Composto B2	Composto C2	Composto D2
Caulinita + solução H <sub>2</sub> O Milli-Q (3)	Composto A3	Composto B3	Composto C3	Composto D3
Caulinita + solução Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (4)	Composto A4	Composto B4	Composto C4	Composto D4

FONTE: O autor (2021).

#### 2.4.2 Procedimento padrão para início dos ensaios

Para o ensaio de adsorção foi utilizado 2,4500 g de cada mistura mineral + MOS, acondicionados em tubos falcon de 50mL previamente higienizados, secos, pesados e tarados em balança de precisão de quatro dígitos. Após a pesagem, foram adicionados os solventes (água Milli Q e CaNO<sub>3</sub>), dando-se início ao ensaio de adsorção.

#### 2.4.3 Ensaio de adsorção

Para as misturas contendo 2,4500 g de hematita, goethita e caulinita e MOS foi adicionado H<sub>2</sub>O Milli-Q, com ajuste concomitantemente do pH para 5,5. Após esse processo, o volume final foi de 30 mL. O ajuste de pH para 5,5 objetivou a formação de carga negativa na fração orgânica e caulinita e positiva para os óxidos de Fe. Os tubos contendo as suspensões foram submetidos a quatro ciclos de agitações a 100 rpm, sendo que cada ciclo teve duração de 8 h de agitação e 24 h de repouso. Para a caulinita houve um tratamento adicional, sob as mesmas condições experimentais, com solução de CaNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>. O Ensaio de adsorção foi adaptado de (SINGH et al. 2016).

#### 2.4.4 Separação e descarte do carbono orgânico solúvel (não adsorvido aos minerais) e resgate da mistura mineral e MOS

Para separar a fração orgânica adsorvida aos minerais, após o término dos ciclos de agitações, as suspensões de todas as UEs foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos. Ao final da centrifugação, os sobrenadantes de cada tubo foram filtrados em funil de buckner com membrana filtrante de celulose de 0,45µm de malha em sistema de sucção com bomba a vácuo. O material retido na membrana foi resgatado ao tubo Falcon com H<sub>2</sub>O Milli-Q. Com este procedimento foram descartados compostos organominerais de pequeno tamanho e baixo peso molecular que ainda poderiam estar em solução. A fração orgânica que passou pela membrana foi considerada sem interação com a fase mineral, e assim, descartada ao final do procedimento. Para todas as UEs o material que ficou decantado no fundo do tubo, juntamente com o material resgatado do papel de filtro com jatos de água Milli-Q, foi seco em estufa a 40 °C por 48 h. Após a secagem foi extraído 50 mg da mistura seca para análise de COT e ASE.

## 2.5 EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS

Para inferir sobre os mecanismos de interação organomineral foi utilizada metodologia de dissolução seletiva com extratores químicos de forma sequencial.

Foram adotados cinco tratamentos sequenciais: 1º) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> - extração por troca aniônica entre o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e a MOS (extração de MOS adsorvido por esfera externa) (adaptado de Zhang e Alva, 1997); 2º) solução de hexametáfosfato de sódio 0,05 mol L<sup>-1</sup> - extração da MOS que interagiu por pontes de Ca, aumento da dispersão dos coloides (saturação e aumento da DCD pôr Na<sup>+</sup>) e complexação do Ca<sup>2+</sup> pela molécula de hexametáfosfato, e interação eletroestática do Na<sup>+</sup> com as cargas negativas da MO anulando as forças de atração entre os coloides. (idealizado pelo autor); 3º) ditionito de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup> - extração da MOS associada a hematita e goethita por esfera interna (adaptado de Mehra e Jackson, 1960); 4º) pirofosfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> - extração dos precipitados de compostos orgânicos e minerais (adaptado de Dahlgreen, 1994); e 5º (NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> – extração da MOS que interagiu por esfera interna com a caulinita (adaptado de JACKSON et al., 1986; MELO et al., 2002a).

Em todas as etapas sequenciais para identificação das características estruturais dos minerais, as misturas mineral + MOS foram analisadas por DRX para determinação de parâmetros cristalográficos dos minerais, como diâmetro médio dos

cristais (DMC), largura meia altura (LHM) e índice de cristalinidade para caulinita (KLUG e ALEXANDER, 1974; MELO et al., 2001; MELO et al., 2002a,b).

### 2.5.1 Procedimento padrão pré-extração

Ao final de cada etapa de extração determinou-se o peso do conjunto mistura seca + tubo previamente tarado. Com esse procedimento de pesagem foi possível efetuar o controle de massa de mistura removida durante o processo de dissolução seletiva da extração sequencial.

### 2.5.2 Extração com $K_2SO_4$

A extração com  $K_2SO_4$  foi iniciada com aproximadamente 2,0000 g da mistura (material orgânico + mineral), tendo em vista a diminuição de massa após extração do material solúvel e retirada de alíquota para determinação de COT e ASE. A mistura foi suspensa em 20 mL de  $K_2SO_4$  0,05 mol  $L^{-1}$  (relação sólido/solução de 1:10). O conjunto foi agitado por 16 h em agitador orbital a 100 rpm.

As suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min e o sobrenadante foi passado em papel-filtro de filtragem lenta de 8  $\mu m$  de malha. O extrato que passou pelo filtro foi acidificado com 3% de  $HNO_3$  concentrado e acondicionado em frascos plásticos estéreis de 50 mL para análise em ICP. O material que decantou no tubo foi lavado com 20 mL de  $H_2O$  MilliQ. A suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 15 min e o sobrenadante descartado. Os tubos foram levados à estufa a 40  $^{\circ}C$  para secagem por 72 horas. Em seguida, as amostras das misturas foram retiradas dos tubos, maceradas e passadas em peneira de malha de 0,2 mm. Foram recolhidas alíquota de amostras para análise de DRX e COT.

### 2.5.3 Extração com hexametáfosfato de sódio (HXP)

Cerca de 1,8000 g da mistura (material orgânico + mineral), que passou pela extração com  $K_2SO_4$ , foram acondicionados em tubos falcon de 50 mL na presença de 25 mL de HXP ( $(NaPO_4)_6$ ) 0,05 mol  $L^{-1}$  (relação de sólido/solução de 1:14).

Os conjuntos foram colocados em agitação orbital por 16 horas a 100 rpm. Ao término, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min. O sobrenadante



foi passado em papel filtro de filtragem lenta de 8  $\mu\text{m}$  de malha e o extrato que foi acidificado com 3% de  $\text{HNO}_3$  concentrado e acondicionado em frascos estéreis para análise de ICP.

O material que decantou no tubo foi lavado com 18 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  MilliQ. O sobrenadante da lavagem, após centrifugação a 3000 rpm por 15 min, foi descartado e as amostras foram levadas à estufa a 40° C para secagem por 72 horas. Em seguida, as amostras das misturas foram retiradas dos tubos, maceradas e passadas em peneira de malha de 0,2 mm. Foram recolhidas alíquotas de amostras para análise de DRX e COT.

#### 2.5.4 Extração com ditionito de sódio (DT)

Cerca de 1,6000 g da mistura que passou pela extração anterior foi acondicionado em tubos falcon de 50mL na presença de 40 mL de ditionito de sódio (DT) 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (relação sólido/solução de 1:25).

Os conjuntos foram colocados em agitação orbital por 16 horas a 100 rpm. Ao término, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi passado em papel filtro de filtragem lenta de 8  $\mu\text{m}$  de malha e o extrato que foi acidificado com 3% de  $\text{HNO}_3$  concentrado e acondicionado em frascos estéreis para análise de ICP.

Para a lavagem da mistura que decantou no tubo foi utilizado 16 mL de HCl 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ . A suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 15 min. O sobrenadante da lavagem também foi reservado para análise em ICP. A mistura sólida que decantou no tubo foi seca em estufa a 40 °C por 72 horas. A lavagem com HCl 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  foi uma alternativa para a realização de extração livre de C, a fim de redissolver precipitados de Fe e C orgânico dissolvido pelo DT (WAGAI E MAYER, 2007). Os teores dos elementos na solução de HCl foram somados aos teores dos mesmos elementos, ambos determinados em ICP, para o conjunto representar a extração com DT.

As amostras das misturas foram retiradas dos tubos, maceradas e passadas em peneira de malha de 0,2 mm. Foram recolhidas alíquotas de amostras para análise de DRX e COT.

### 2.5.5 Extração com pirofosfato de Sódio (PYR)

Cerca de 1,3000 g da mistura que passou pelo processo de extração com DT foi pesada em tubos falcon na presença de 39mL de PYR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (relação sólido/solução de 1:30). A suspensão foi agitada por 16 h em agitador orbital a 100 rpm.

Ao término, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi passado em papel filtro de filtragem lenta de 8 µm de malha e o extrato foi acidificado com 3% de HNO<sub>3</sub> concentrado e acondicionado em frascos estéreis para análise de ICP. O sólido disperso e retido no papel de filtro foi recuperado usando jatos de água Milli-Q e misturado no resíduo sólido do tubo Falcon.

A mistura que decantou no tubo, juntamente com o recuperado no papel de filtro, foi lavada com 40 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q. Nas UEs contendo caulinita o pH da suspensão com caulinita foi corrigido para 4,5. As UEs que continham hematita e goethita o pH foi corrigido para 7,5. Mesmo fugindo do pH 5,5 do início do ensaio de adsorção, essa correção adicional de pH foi necessária para floculação e para evitar perda da amostra no processo de centrifugação. A dispersão de amostras de solo pelo PYR é bem documentada na literatura (STEVENSON, 1994; CORNEJO e HERMOSIN, 1996; DICK et al, 1997; COELHO et al, 2010). A lavagem das UEs que continham caulinita foi realizada em centrífuga a 6000 rpm por 10 min, descartando-se o sobrenadante. A lavagem das UEs que continham hematita e goethita foi executada em ultracentrífuga a 17.000 rpm por 10 minutos, também com descarte do sobrenadante. Mesmo com pH mais favorável à floculação foi necessária a utilização de velocidade alta de decantação para evitar a perda de material sólido no descarte da solução de lavagem.

As amostras das misturas secas em estufa a 40°C por 72 horas foram retiradas dos tubos, maceradas e passadas em peneira de malha de 0,2 mm. Foram recolhidas alíquotas de amostras para análise de DRX e COT.

### 2.5.6 Extração com NaOH

Cerca de 0,8000 g da mistura mineral + MOS que passou pela extração com PYR foi acondicionada em tubo de centrífuga de 200 mL e umedecida com 8mL de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

Em béquer de teflon foram adicionados 42 mL de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> em banho de areia a 90° C. Ao alcançar o ponto de fervura, a solução foi retirada do banho de areia e transferida aos tubos de centrífuga que continham a mistura organomineral úmida. O conjunto foi agitado manualmente por 2,5 min e em seguida resfriado em bandeja de água a temperatura ambiente.

Após o resfriamento, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min. O sobrenadante límpido foi passado em papel filtro de filtragem lenta de 8 µm de malha e o extrato que foi acidificado com 3% de HNO<sub>3</sub> concentrado e acondicionado em frascos estéreis para análise de ICP.

O material que decantou no tubo foi lavado com 18 mL de H<sub>2</sub>O MilliQ. O sobrenadante da lavagem, após centrifugação a 3000 rpm por 15 min, foi descartado e as amostras foram levadas para secagem em estufa a 40° C por 72 h. Em seguida, as amostras das misturas foram retiradas dos tubos, maceradas e passadas em peneira de malha de 0,2 mm. Foram recolhidas alíquotas de amostras para análise de DRX e COT.

## 2. 6 CÁLCULO DO CARBONO ORGÂNICO (CO) DESSORVIDO EM CADA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

A diferença de massa das amostras obtida após cada extração foi a base de cálculo para a determinação dos teores de CO antes e depois de cada etapa de extração. O teor de CO obtido após a extração do CO solúvel foi a base de cálculo para os teores de CO após cada processo de extração, usando o seguinte cálculo:

COT extraído na análise sequencial = COT pré-extração - COT remanescente (massa inicial-massa final/leitura de COT).

O CO das amostras após a última extração com NaOH foi considerado residual.

## 2.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Foram feitos testes de normalidade (Shapiro-wilk) e verificado a variância por (ANOVA), os dados não paramétricos foram normalizados por “ranks”. Foram realizados testes de média (Tukey) e teste (T Student) para análise de significância das médias no software JMP 13.0 para os dados do trabalho, levando em consideração ( $p < 0,05$ ), para comparação e discussão dos dados obtidos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO MINERAL ANTES DA MISTURA COM AMOS

##### 3.1.1 Composição de elementos acessórios

Foram encontrados diferentes elementos na estrutura dos óxidos de Fe. De forma geral, a abundância dos elementos foi encontrada na seguinte ordem:  $Pb > Sb > Cr > Cd > Co > Ba$  para hematita e,  $Cr > Sb > Pb > Ba > Cd > As$  para a goethita (Tabela 3).

Na hematita e goethita, o Ni foi o elemento mais abundante, com teores de 1,98 e 5,00  $mg\ kg^{-1}$ , respectivamente (Tabela 3). A presença desses elementos nos óxidos de Fe é atribuída à impurezas nos sais usados na síntese da goethita. Com o aquecimento a 400 °C por 72 h, a concentração relativa dos metais pesados alterou ligeiramente em relação à concentração na goethita, pois ocorreu a perda de água e o rearranjo estrutural dos elementos na transformação da goethita para hematita

Os elementos acessórios nos minerais podem ocorrer adsorvidos por esfera externa ou esfera interna e estrutural, como resultado da substituição isomórfica de Fe na hematita e goethita e de Si e Al na caulinita. A determinação química dos minerais objetivou a detecção de elementos com potencial de interferência na interação organomineral, como por exemplo, na possível interferência nas pontes de cátions. Nesse sentido, os elementos acessórios (metais pesados, macro e micronutrientes) na fase estrutural não participam da interação organomineral.

Mesmo em baixa concentração, o elemento mais abundante na caulinita foi o Pb (1,39 mg kg<sup>-1</sup>), com a seguinte ordem decrescente para os demais metais: Sb > As > Ni > Cr > Co (Tabela 3).

Os teores de macronutrientes encontrados na hematita seguiram a ordem decrescente: P > K > Ca > Mg, atingindo o teor máximo de P de 17,95 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 3). Na goethita foi encontrado o maior teor para K (17,90 mg kg<sup>-1</sup>). Na caulinita, o maior teor também foi para P (14,24 mg kg<sup>-1</sup>), com a seguinte ordem decrescente dos demais macronutrientes: K > Ca > Mg.

Em relação aos micronutrientes, o Mn foi o elemento mais abundante na hematita (13,02 mg kg<sup>-1</sup>). A ordem dos demais micronutrientes foi a seguinte: Zi > Cu > Se > Mo. Para goethita, os maiores teores também foram para o Mn (8,98 mg kg<sup>-1</sup>). Os teores de Fe residual da síntese de goethita, muito provavelmente, foram extraídos com a lavagem da amostra com água e com a extração com oxalato de amônio, fazendo com que esse elemento na forma solúvel, e adsorvida não interfira na interação organomineral. A caulinita apresentou a maior concentração de Se (4,50 mg kg<sup>-1</sup>) dentre os três minerais.

Com os baixos teores de metais pesados, macro e micronutrientes nos óxidos de Fe e caulinita não se espera efeito significativo desses elementos na interação organomineral. Além dos baixos teores, salienta-se que os elementos que estão nas fases estruturais não participam da interação organomineral.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS.

	Hematita	Goethita	Caulinita
		<i>mg kg<sup>-1</sup></i>	
<b>Vanádio</b>	0,03	0,02	0,085
<b>Arsênio</b>	ND	0,37	0,81
<b>Bário</b>	0,06	1,17	ND
<b>Cálcio</b>	0,39	0,11	0,54
<b>Cadmio</b>	0,22	1,05	ND
<b>Cobalto</b>	0,007	ND	0,027
<b>Cromo</b>	0,33	3,99	0,15
<b>Cobre</b>	2,22	4,83	0,52
<b>Potássio</b>	12,28	17,90	1,30
<b>Magnésio</b>	0,009	0,008	0,008
<b>Manganês</b>	13,02	8,98	0,05
<b>Molibdênio</b>	0,06	0,18	0,12
<b>Níquel</b>	1,98	5,00	0,42

<b>Fósforo</b>	17,95	13,31	14,24
<b>Chumbo</b>	1,13	2,16	1,39
<b>Antimônio</b>	1,09	3,86	0,94
<b>Selênio</b>	1,93	3,74	4,50
<b>Zinco</b>	2,66	7,89	0,35

ND – Abaixo do limite de detecção do aparelho  
 FONTE: O autor (2021).

### 3.1.2 Caracterização mineralógica

Para certificar a pureza mineralógica das amostras, realizou-se a análise por difratometria de raios X. Para a hematita (Apêndice 1) foram observadas reflexões em (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ): 24,30; 33,30; 35,80; 41,02; 49,60; 54,20 e 57,7 °2 $\theta$ . Jezini (2015) observou os mesmos picos em amostras de nanopartículas de hematita.

As amostras de goethita apresentaram reflexões (Apêndice 2) em (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ): 21,31; 33,30; 34,69; 36,70; 40,04; 41,20; 45,22; 47,33; 50,70; 53,26 e 55,43 °2 $\theta$ . As posições dos picos são as mesmas encontradas por Jaiswal et al. (2013) e Scaratti et al. (2017) para a goethita pura. Esses padrões de DRX certificam a pureza dos óxidos de Fe sintéticos e tratados com OA.

A caulinita foi identificada de acordo com sua reflexão (001) em 12,36 °2 $\theta$  e (002) em 24,89 °2 $\theta$  (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) (Apêndice 3), compatíveis com as posições propostas para o mineral por Chen (1977). Os valores do índice de cristalinidade da caulinita segundo Hughes & Brown (ICHB) (1979) foi de 15,89. O índice de cristalinidade ficou abaixo dos valores encontrados por Corrêa et al., (2008b) em estudos com caulinitas de alto grau de cristalinidade, onde a média apresentada de ICHB foi de 60. Já para Melo et. al. (2002b) os valores são compatíveis com os encontrados em caulinitas de horizontes subsuperficiais de solos tropicais, indicando moderado grau de desordem na estrutura do mineral.

TABELA 4 - DADOS MINERALÓGICOS DAS AMOSTRAS DE CAULINITA, GOETHITA E HEMATITA.

	Caulinita		Goethita			Hematita	
DMC	DMC <sub>(001)</sub>	DMC <sub>(002)</sub>	DMC <sub>(110)</sub>	DMC <sub>(130)</sub>	DMC <sub>(111)</sub>	DMC <sub>(114)</sub>	DMC <sub>(110)</sub>
	30.19 nm	37.41 nm	9.82 nm	16.78 nm	16.94 nm	8.43 nm	16.89 nm
Relação DMC	0.8		1.69			0.49	

ASE	10.9 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	33.4 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	27 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
-----	-------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------

FONTE: O Autor (2021).

A caulinita apresentou  $DMC_{(001)}$  de 30,19 nm, valor próximo ao obtido por Ribon et al. (2015) em caulinitas de um Latossolo Vermelho Eutrófico chernossólico (Lve). Considerando ao valor de  $d_{(001)}$  para a caulinita de 0,72 nm, a formação do mineral foi resultante do empilhamento de 42 camadas 1:1 (30,19/0,72).

Para os óxidos de Fe os valores de DMC foram similares entre si. A goethita apresentou valores de  $DMC_{(110)}$  de 9,82 nm,  $DMC_{(130)}$  de 16,78 nm e  $DMC_{(111)}$  de 16,94 nm. A hematita apresentou  $DMC_{(104)}$  de 8,43 nm e  $DMC_{(110)}$  de 16,89 nm.

A relação DMC também é outro fator mineralógico importante, pois auxilia no entendimento da forma dimensional dos cristais; quanto mais próximo a 1, mais isodimensionais são os cristais (NETTO, 1996). A goethita teve relação  $DMC_{(111)}/DMC_{(110)}$  de 1,69. Aguiar (2019), em estudo com goethitas sintetizadas pelo mesmo método do presente estudo, observou valores de DMC da goethita próximos ao encontrado neste trabalho, inferindo que os cristais tinham formas alongadas e aciculares, hábito de crescimento comum para o mineral sintético.

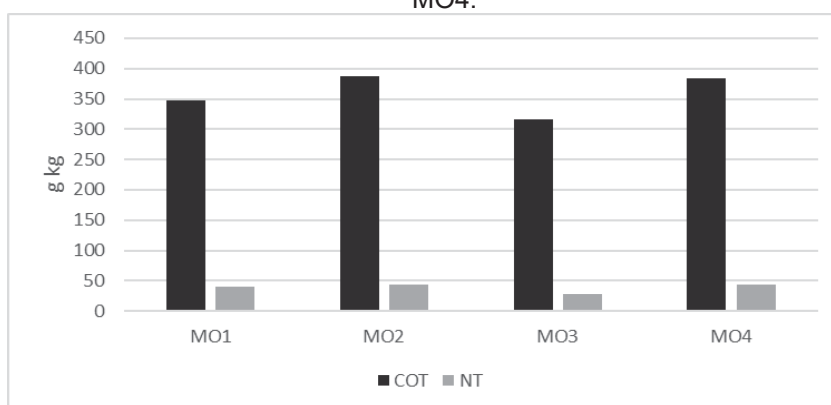
A goethita apresentou maior ASE (33,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), valor próximo ao encontrado por Aguiar (2019) em goethitas sintéticas. A hematita apresentou valores menores de ASE (27,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). A menor ASE da hematita em relação à goethita é comumente encontrada em óxidos de Fe naturais de solos das regiões tropicais (BORGGAARD, 1983; TORRENT, 1997). A caulinita apresentou os valores mais baixos para ASE (10,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Esse valor de ASE ficou dentro dos valores apresentado por Dixon (1989) para caulinitas formadas em diferentes ambientes (5 a 40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Aliado à exposição de grupos funcionais, a ASE é um parâmetro muito importante para determinar a capacidade de adsorção dos minerais.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA ANTES DA MISTURA COM OS MINERAIS

### 3.2.1 Teores de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)

As médias de COT e NT dos solos orgânicos concentrados com HF foram elevados (Gráfico 1). Cardoso (2020) trabalhou com os mesmos materiais orgânicos concentrados com HF 10% e observou teores similares de COT e NT. Para Sanderman et al. (2017), o HF diluído rompe as ligações dos minerais entre o cátion e os oxigênios axiais de Al-O; Fe-O e Si-O, não afetando as ligações dos compostos orgânicos, o que justifica os altos teores de NT e COT (Gráfico 1).

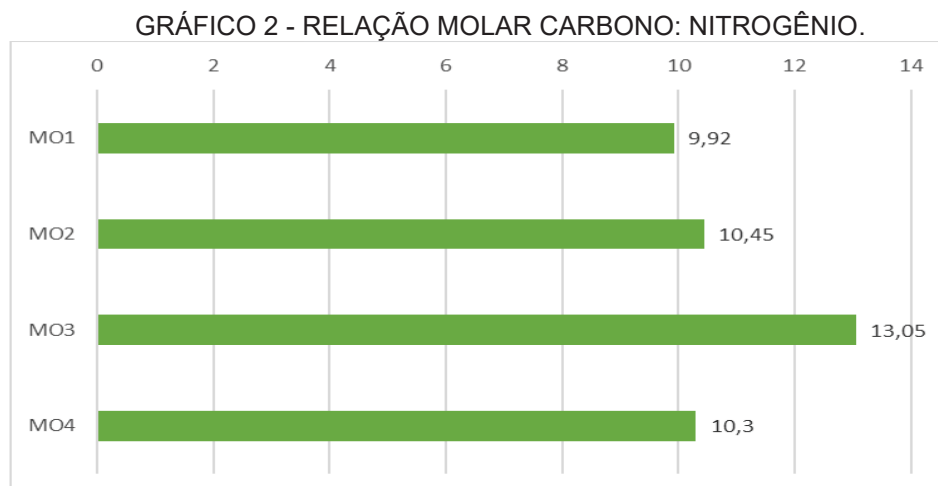
GRÁFICO 1- TEORES DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NAS AMOSTRAS DE MO1, MO2, MO3 E MO4.



FONTE: O Autor (2021).

A relação C:N das amostras é outro fator importante a ser analisado, pois pode indicar o grau de humificação dos compostos orgânicos. O maior estágio de humificação gera ao composto orgânico maior funcionalidade, ou seja, as longas cadeias orgânicas apresentam-se seccionadas, expondo maior quantidade de grupos funcionais orgânicos, dando maior reatividade a MOS. Para Moreira e Siqueira (2006), valores de relações C:N abaixo de 20 indicam materiais orgânicos estáveis e com elevado grau de humificação. O valor mais elevado da relação C:N foi para a amostra MO3 (13,05) (Gráfico 2). Para as demais amostras, os valores de relação C:N ficaram abaixo de 10,5.





FONTE:O Autor (2021).

### 3.2.2 Área superficial específica (ASE) do material orgânico

A MO1 apresentou a maior ASE ( $2,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). A MO2 e MO4 apresentaram valores de  $2,57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $2,16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. O menor valor de ASE foi observado na MO3 ( $1,703 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Valores mais elevados de ASE encontrados por Oliveira et. al., (2013), quando estudaram solos com alto teor de MOS, deve-se ao uso de moléculas polares na determinação da área superficial específica, onde o material orgânico participa dos processos de adsorção, liberando sítios reativos oclusos e superestimando a ASE do material orgânico (CHIOU et al., 1990). No presente estudo, para evitar essa interferência, foi usada atmosfera de  $\text{N}_2$ .

### 3.2.3 Composição química do material orgânico

Foi observado teores expressivos de P nas amostras orgânicas, onde a MO4 apresentou o maior teor do elemento ( $593,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Tabela 4). Para Froehner e Martins (2008), em estudos na bacia do rio Barigui, o alto valor de P nos solos de várzea eram decorrentes do descarte incorreto do esgoto doméstico no leito do rio. Em outra perspectiva, Bai et al., (2020) observaram que os maiores teores de P em sedimentos do Rio Amarelo na China podem ter ocorrido pelo ciclo de enchentes do rio.

TABELA 5 -COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS ORGÂNICAS.

MO1	MO2	MO3	MO4
-----	-----	-----	-----

		<i>mg kg<sup>-1</sup></i>		
<b>Vanádio</b>	0,073	0,159	0,271	0,118
<b>Alumínio</b>	13,98	2,20	1,75	2,39
<b>Silício</b>	17,40	9,65	6,76	16,06
<b>Arsênio</b>	2,13	2,99	0,89	1,52
<b>Bário</b>	0,022	0,033	0,061	0,018
<b>Cálcio</b>	2,34	ND	ND	ND
<b>Cadmio</b>	0,038	0,083	0,037	0,017
<b>Cobalto</b>	0,183	0,193	0,146	0,155
<b>Cromo</b>	0,154	0,138	0,106	0,583
<b>Cobre</b>	0,90	1,44	0,94	1,19
<b>Ferro</b>	1,40	3,13	1,39	6,12
<b>Potássio</b>	4,16	1,39	0,91	1,39
<b>Magnésio</b>	0,008	0,008	0,008	0,008
<b>Manganês</b>	0,062	0,073	0,057	0,054
<b>Molibdênio</b>	0,30	0,11	0,13	0,11
<b>Níquel</b>	0,15	0,18	0,23	0,40
<b>Fósforo</b>	397,20	586,10	454,50	593,48
<b>Chumbo</b>	0,50	0,75	0,83	1,67
<b>Antimônio</b>	1,57	1,36	2,03	1,16
<b>Selênio</b>	3,52	3,50	4,71	5,57
<b>Zinco</b>	0,45	0,510	0,526	0,527

ND – abaixo do limite de detecção do aparelho.

FONTE: O Autor (2021).

Yeasmin et al. (2017) observaram a qualidade de materiais orgânicos antes e após o tratamento com HF 10% e constataram que as ligações dos tetraedros de Si são mais resistentes à quebra pelo tratamento ácido. Cardoso (2020), trabalhando com o mesmo material orgânico, constatou por difrações de raios X a presença de cristais de caulinita em algumas amostras de MO, após o tratamento com HF 10%.

O maior teor médio de metais pesados e semi-metais na MOS foi para o As na amostra MO2 (2,99 mg kg<sup>-1</sup>). O teor mais elevado de Sb e Pb foi para a amostra MO3 (2,03 mg kg<sup>-1</sup>) e para a amostra MO4 (1,67 mg kg<sup>-1</sup>), respectivamente. Os demais elementos potencialmente tóxicos apresentaram teores abaixo de 1,00 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 4) para todas as amostras de material orgânico.

A amostra MO1 apresentou teor médio de Ca de 2,34 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 4). Esse macronutriente não foi detectado nas demais amostras. Os teores de K também foram baixos nas amostras de MOS; maior teor médio de 4,16 mg kg<sup>-1</sup> para a amostra MO1. Os teores médios de Mg foram inexpressivos para todas as amostras (0,008 mg kg<sup>-1</sup>).

O maior teor foi observado para Se na amostra MO4 (5,57 mg kg<sup>-1</sup>). O teor máximo de Cu foi observado na amostra MO2 (1,44 mg kg<sup>-1</sup>). Os teores dos demais

micronutrientes foram inferiores a  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  para todas as amostras orgânicas (Tabela 4)

De maneira geral, com exceção do P, Si e Al, todos os demais elementos analisados nos materiais orgânicos foram baixos, resultando em efeitos inexpressivos na interação organomineral. O P se encontra complexado na MOS, pois o material orgânico apresenta elevada densidade de cargas negativas que não adsorvem (esfera externa) as formas livres de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . O P complexado na MOS não deve ter interferência significativa na associação organomineral.

Então, de forma consolidada, a composição de elementos minoritários dos minerais e da MOS não apresenta potencial de interferência nos tratamentos para estudar os mecanismos da associação organomineral. As únicas exceções são para Si e Al na MO. Nesse aspecto, deve-se destacar os baixos teores de Ca nas amostras de caulinita e MOS, o que valida a inclusão do tratamento caulinita-Ca para verificar o efeito das pontes de Ca na interação do mineral com a MOS.

### 3.3. VARIAÇÃO DE ASE DA MISTURA MINERAL + MATÉRIA ORGÂNICA EM RELAÇÃO AOS MINERAIS PUROS

De maneira geral, houve decréscimo nos valores de ASE das misturas em relação aos minerais puros (Tabela 5). A goethita foi o mineral que apresentou as maiores médias percentuais de diminuição de ASE após a adição de MOS (21,1% de redução de ASE com a interação com a MO<sub>4</sub>). As menores médias percentuais de redução de ASE ocorreram para as amostras de caulinita-H<sub>2</sub>O (3,8 %).

A redução da ASE da fração mineral é proporcional à intensidade e quantidade de material orgânico adsorvido (flóculo organomineral de tamanho maior que o mineral puro), Em trabalhos feitos em solos naturais, existe o aumento da ASE após a retirada do material orgânico com solução de H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, em Dick et. al., (2000), o tratamento com H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, mais que dobrou a área superficial específica de um Latossolo roxo passando de  $66,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $140,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  após a retirada do material orgânico; confirmando que a interação organomineral aumenta o tamanho do floculo, diminuindo a ASE. O processo de redução de área de superfície foi mais intenso na goethita. Em outros estudos de adsorção de moléculas orgânicas foi relatado a maior capacidade de adsorção dos óxidos de Fe em relação à caulinita (JARDINE et al., 1989; KAISER & ZECH, 1999; WISEMAN E PÜTTMANN, 2005; ). Em relação

aos óxidos de Fe, os dados da literatura têm mostrado a maior capacidade de adsorção da goethita em comparação à hematita (FONTES et. al., 2001). No pH 5,5, os óxidos de Fe apresentam predomínio de cargas positivas, o que favoreceu a adsorção eletroestática desenvolvida pela maior CTC dos compostos orgânicos em relação aos óxidos.

A adição de Ca na mistura de caulinita e MOS favoreceu a interação organomineral pela formação de pontes de Ca e neutralização da repulsão das cargas negativas da caulinita e da MOS quando utilizada a água como meio de solução; maiores percentagens de redução da ASE foram observadas nas amostras de caulinita+Ca em relação as amostras de caulinita+H<sub>2</sub>O (Tabela 5).

TABELA 6 - ASE DOS MINERAIS PUROS E APÓS INTERAÇÃO COM OS MATERIAIS ORGÂNICOS. OS NÚMEROS ENTRE PARÊNTESES REPRESENTAM A REDUÇÃO DA ASE APÓS A MISTURA COM A MOS EM RELAÇÃO AOS MINERAIS PUROS.

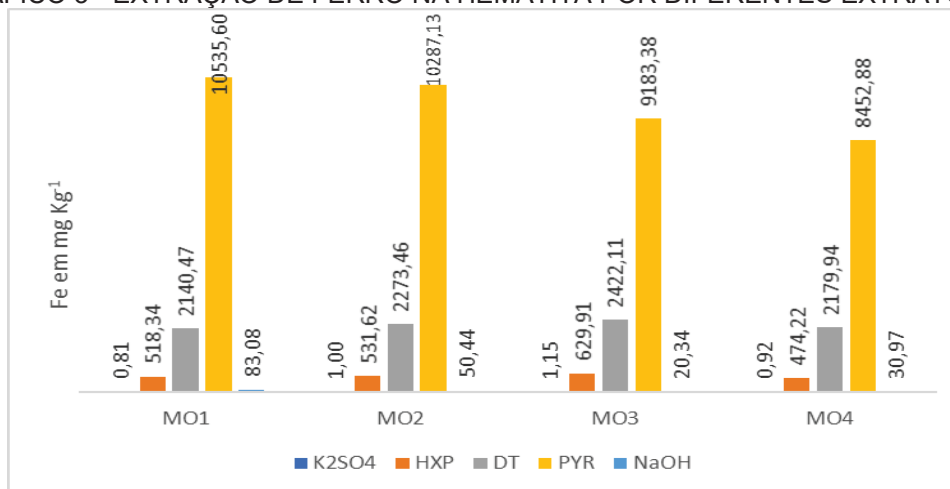
	Hematita	Goethita	Caulinita+H <sub>2</sub> O	Caulinita+Ca
	<i>g m<sup>-2</sup></i>			
<b>Mineral Puro</b>	27,0	33,3	10,9	10,9
<b>MO1</b>	24,6 (8,7%)	26,6 (20,3%)	9,9 (8,9%)	9,1 (16,3%)
<b>MO2</b>	24,3 (9,9%)	27,4 (17,7%)	10,1 (7,2%)	9,1 (16,4%)
<b>MO3</b>	24,7 (8,4%)	27,0 (19,0%)	10,5 (3,8%)	9,1 (16,3%)
<b>MO4</b>	23,4 (13,5%)	26,3 (21,3%)	10,2 (5,9%)	8,9 (18,2%)
<b>Média das misturas</b>	24,8 (10,1%)	28,1 (19,5%)	10,3 (6,4%)	9,4 (16,8%)

FONTE: O Autor (2021).

### 3.4 EXTRAÇÃO DE FERRO, CARBONO, ALUMÍNIO E SILÍCIO NOS TRATAMENTOS SEQUENCIAIS

A maior extração de Fe para as misturas de hematita com MOS foram com PYR (Gráfico 3). A mistura de hematita com MO4 apresentou a menor extração geral de Fe-PYR (8452,9 mg kg<sup>-1</sup>).

GRÁFICO 3- EXTRAÇÃO DE FERRO NA HEMATITA POR DIFERENTES EXTRATORES.



FONTE: O Autor (2021).

A goethita seguiu o mesmo padrão da hematita, obtendo os maiores teores de extração de Fe com PYR (Gráfico 4). A mistura que obteve os menores teores de extração de Fe-PYR foi para a MO3 e MO4.

A extração pífia de Fe pela solução de NaOH na hematita e goethita (Gráficos 3 e 4) foi coerente com a natureza desse extrator. A solução básica é usada para extração, principalmente, de géis de Al em fase isolada e Al associado a Si em camadas de minerais aluminossilicatos (Melo et al. 2002).

A solução de hexametáfosfato de Na (HXP) foi idealizada para extrair o Ca das interações organomineral por pontes de cátions. O ânion hexametáfosfato apresenta forte poder complexante de cátions polivalentes (BAVER et al., 1972; CUNHA, 2010). A lavagem e o tratamento com oxalato de amônio após a síntese da goethita garante eficiente remoção do Fe livre nessas amostras. Dessa forma, não se espera a formação de ponte de Fe<sup>3+</sup> entre os óxidos de Fe e a MOS. Essa expectativa de comportamento também justifica os baixos teores de Fe<sup>3+</sup> trocável pela solução de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gráficos 3 e 4).

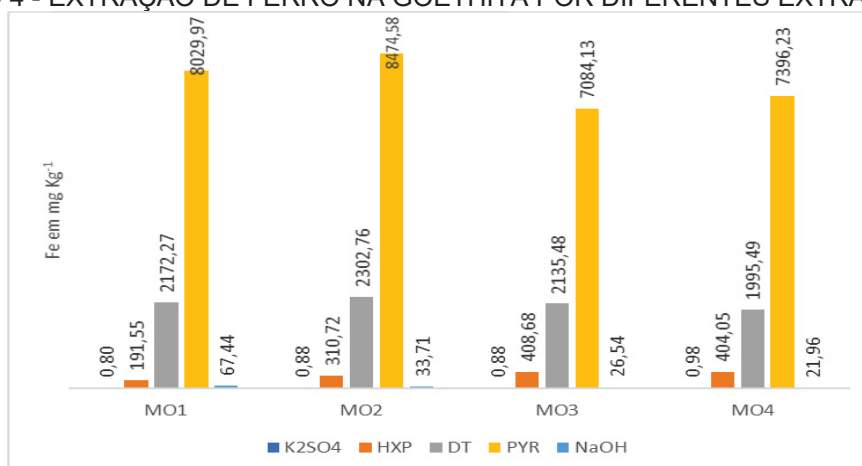
O DT é o extrator mais usado para extração de formas cristalinas de Fe. O forte poder redutor do ditionito promove a redução de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> e viabiliza a destruição da rede cristalina dos óxidos de Fe e a liberação do elemento para a solução extratora. Contudo, o poder de extração do método usado no presente trabalho foi muito inferior ao método padrão preconizado por Mehra e Jackson (1960). No método original, a extração é realizada de forma sequencial (normalmente 4 a 6 extrações) com a adição de sal puro de ditionito de Na (1 a 2 g

por etapa sequencial), além do emprego simultâneo de soluções de citrato e bicarbonato de Na. No presente estudo a adição de ditionito de Na foi na forma de solução diluída ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e não houve o emprego de soluções de citrato e bicarbonato de Na para evitar a contaminação da amostra com C. Mesmo assim, esperava-se maior extração de Fe em relação ao PYR. Mesmo com a lavagem do resíduo do DT com HCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  para redissolver precipitados de Fe e C orgânico dissolvido (Wagai & Mayer, 2007), os teores de Fe-DT foram inferiores aos teores de Fe PYR.

A solução de pirofosfato de Na  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi empregada para extração dos precipitados de compostos orgânicos e minerais, ou seja, não apresenta a capacidade de extração direta de minerais cristalinos de Fe (DAHLGREEN, 1994). Os compostos orgânicos revestiram e protegeram os óxidos de Fe, reduzindo a eficiência do DT em acessar os octaedros de Fe da estrutura cristalina da goethita e hematita.

Normalmente, nos métodos sequenciais de extração de MO em amostra de solo com diferentes fases minerais, a etapa com PYR antecede a etapa com DT (FRANZMEIER et al., 1965, MCKEAGUE, 1967). Contudo, segundo Ramalho (2020), essa sequência original resulta em superestimativa da MO extraída com PYR, pois esse extrator também ataca de forma eficiente a MO que recobre os óxidos de Fe. Dessa forma, a extração seguinte com DT é subestimada pela limpeza prévia da MO dos óxidos de Fe pelo PYR. A extração sequencial apresenta limitações operacionais e de redistribuição dos elementos extraídos (RAKASASALAYA et al., 1996; SAHUQUILLO et al., 1999; SHIOWATANA et al., 2001), mas é consenso que ainda é uma metodologia mais robusta e rica em informações das fases minerais e orgânicas em relação a extração única de formas totais (como exemplo, EPA3051a e EPA3052) (DUARTE et al., 2012).

GRÁFICO 4 - EXTRAÇÃO DE FERRO NA GOETHITA POR DIFERENTES EXTRATORES.

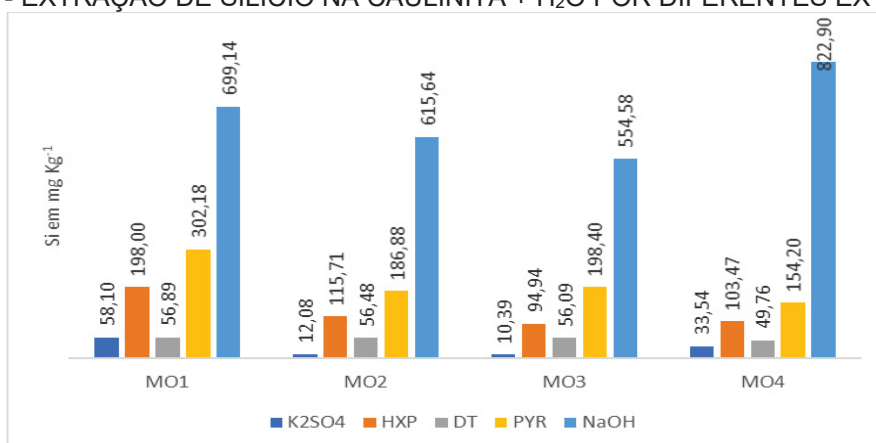


FONTE: O Autor (2021).

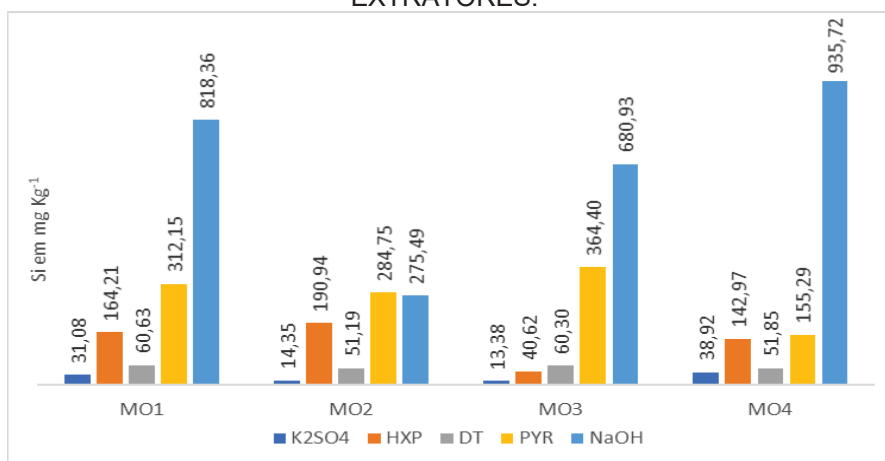
Para a mistura de caulinita-MOS a maior extração de Si foi pelo NaOH: 822,90 mg kg<sup>-1</sup> para caulinita-H<sub>2</sub>O (Gráfico 5) e 935,72 mg kg<sup>-1</sup> para caulinita-Ca (Gráfico 6). Ambas as situações foram para MO4. O ataque da solução de NaOH ao Al da estrutura nas lâminas filossilicatadas do mineral resulta na liberação simultânea de Si.

O Si<sup>4+</sup> adsorvido (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi inexpressivo em ambas as amostras caulinita-H<sub>2</sub>O e caulinita-Ca. Já os teores de Si fazendo ponte de cátion (HXP) na interação organomineral foram mais expressivos (Gráfico 5 e 6).

Na extração sequencial deve-se priorizar inicialmente o tratamento de formas solúveis, seguidas por extrações cada vez mais drásticas (NACHIGALL et al., 2007). A expectativa da ação do HXP é da extração apenas do Si<sup>4+</sup> que está fazendo ponte de cátion na interação organomineral, pois esse extrator não solubiliza compostos orgânicos. Já a etapa seguinte com PYR, todo o Si<sup>4+</sup> complexado na MO é liberado pelo alto poder de solubilização de compostos orgânicos pelo extrator; observar os maiores teores de Si-PYR em relação ao Si-HXP (Gráficos 5 e 6).

GRÁFICO 5 - EXTRAÇÃO DE SILÍCIO NA CAULINITA + H<sub>2</sub>O POR DIFERENTES EXTRATORES.

FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 6 - EXTRAÇÃO DE SILÍCIO NA CAULINITA COM Ca<sup>2+</sup> POR DIFERENTES EXTRATORES.

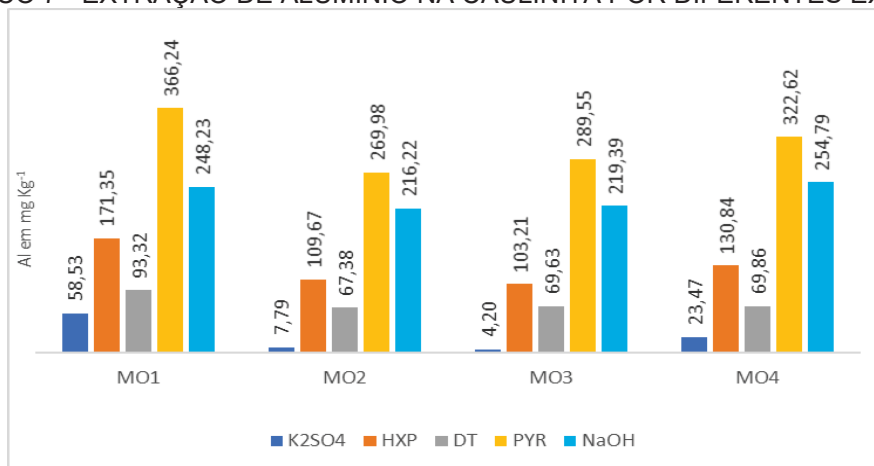
FONTE: O Autor (2021).

Para a extração de Al nas misturas de caulinita-MOS, o maior teor do elemento foi observado para o PYR como extrator (Gráfico 7), com recuperação de 366,24 mg kg<sup>-1</sup> para caulinita-H<sub>2</sub>O - MO1, e 407,75 mg kg<sup>-1</sup> para caulinita-Ca - MO1 (Gráfico 8). Esse extrator superou o extrator NaOH seletivo para formas de baixa cristalinidade de Al. Esse mesmo comportamento não foi observado para Si (Gráfico 5 e 6). Isso é indicativo que uma fonte adicional de Al em relação às camadas de aluminossilicatos extraídas pelo PYR. Devido a alto poder de solubilização de compostos orgânicos (DAHLGREEN, 1994), o PYR pode ter liberado quantidade expressiva de Al complexado aos compostos orgânicos. A matéria orgânica adsorve o Al<sup>+3</sup> com diferentes energias, mas prevalecem ligações com elevado grau de estabilidade (complexação ou esfera interna) (STEVESON, 1982). De acordo com



Bloom et al. (1979) a matéria orgânica é o principal componente no controle da atividade do Al em solução, e por consequência, é determinante na dinâmica do Al<sup>3+</sup>.

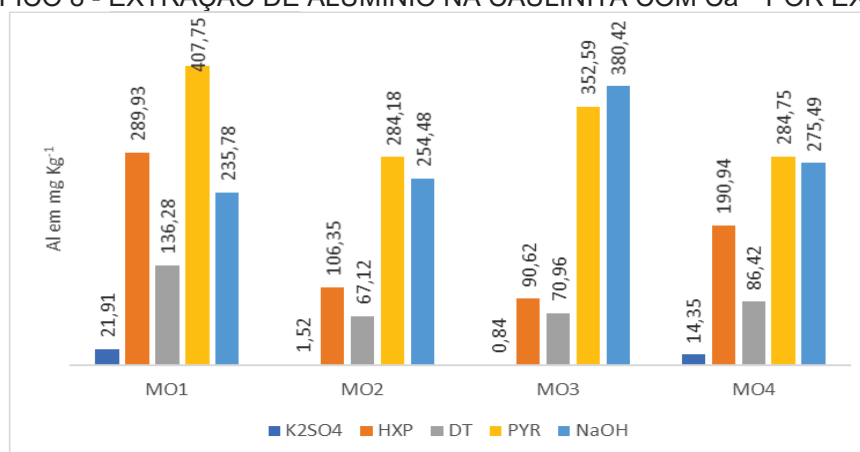
GRÁFICO 7 - EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NA CAULINITA POR DIFERENTES EXTRATORES.



FONTE: O Autor (2021).

O maior teor de Al<sup>3+</sup> fazendo ponte de cátion na interação caulinita-MO (extração com HXP) foi para a MO1 (171 e 289 mg kg<sup>-1</sup> para a caulinita-H<sub>2</sub>O e caulinita-Ca, respectivamente) (Gráfico 7 e 8). Esse ambiente é mais ácido, pois a presença do mineral caulinita possibilita maior liberação de Al<sup>3+</sup> na solução, e o alumínio assim como o H<sup>+</sup> deixa o meio mais ácido.

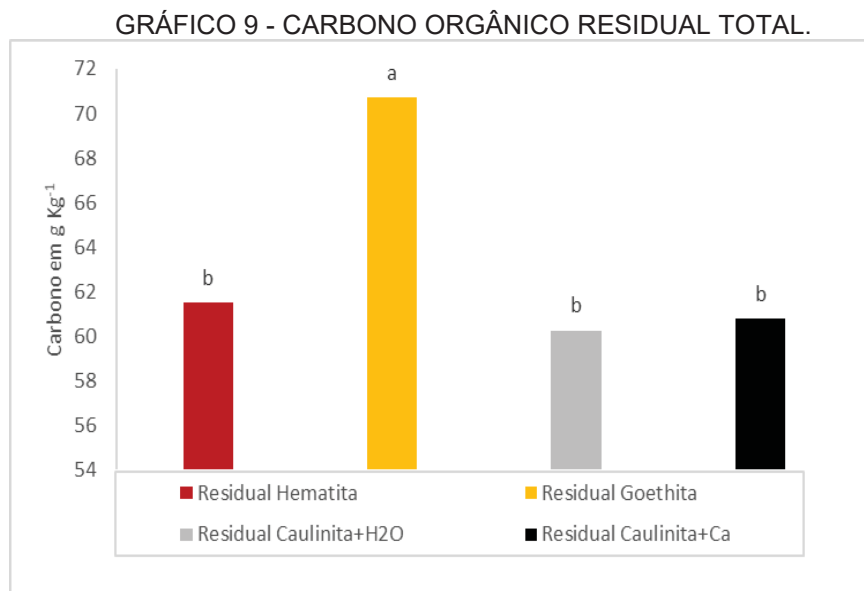
GRÁFICO 8 - EXTRAÇÃO DE ALUMÍNIO NA CAULINITA COM Ca<sup>2+</sup> POR EXTRATOR.



FONTE: O Autor (2021).

Os teores de C residual foram expressivos em todas as amostras orgânicas e todos os minerais: hematita-MOS de 54,3 a 73,2 g kg<sup>-1</sup>; goethita-MOS de 64,4 a 77,0 g kg<sup>-1</sup>; caulinita-H<sub>2</sub>O de 55,3 a 66,1 g kg<sup>-1</sup>; caulinita-Ca de 53,6 a 66,4 g kg<sup>-1</sup>. O único

mineral que obteve diferença significativa nos teores de CO residual foi a goethita demonstrando a maior interação do mineral com a fração orgânica (Gráfico 9).



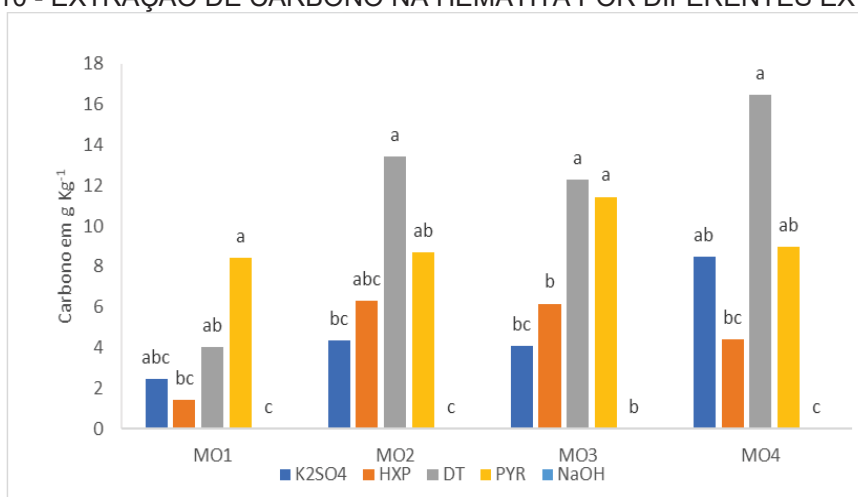
FONTE: O Autor (2021).

Entretanto, a pouca diferença das médias do C residual entre a hematita e as caulinitas não podem ser indistintamente atribuídas a fortes interações organominerais que resistiram a todas as etapas da extração sequencial. Dessa forma, as comparações do presente estudo serão apenas das extrações sequenciais entre os diferentes minerais.

Os maiores teores de C nas amostras de hematita-MOS (Gráfico 10) foram para as extrações DT e PYR. Essas formas de C são atribuídas à interações de mineral-MOS por esfera interna, pois o PYR ataca a estrutura dos óxidos de Fe e da MOS, liberando Fe (Gráficos 3 e 4) e C (Gráfico 10). Para a goethita-MOS houve contribuição mais expressiva da extração com K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas amostras MO1 e MO3 (Gráfico 11). A goethita por apresentar maior ASE que a hematita favoreceu a adsorção por esfera externa.

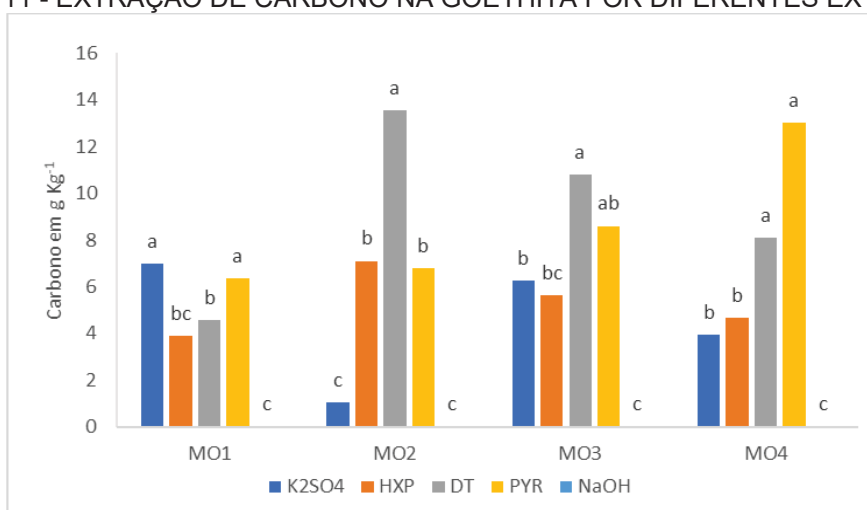
A comparação dos minerais para a extração com DT confirma a eficiência desse extrator na extração de C da hematita e goethita (amostra MO2) e da hematita (MO3 e MO4) (Gráfico 12).

GRÁFICO 10 - EXTRAÇÃO DE CARBONO NA HEMATITA POR DIFERENTES EXTRATORES.



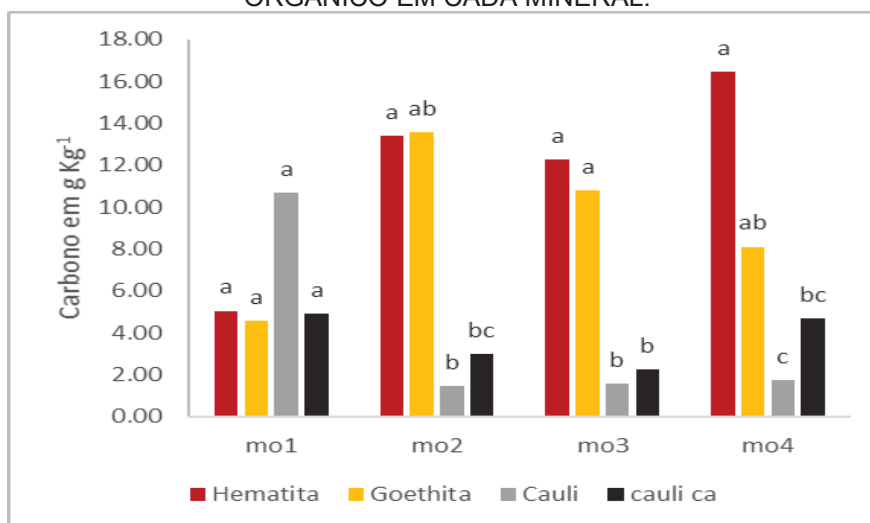
FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 11 - EXTRAÇÃO DE CARBONO NA GOETHITA POR DIFERENTES EXTRATORES.



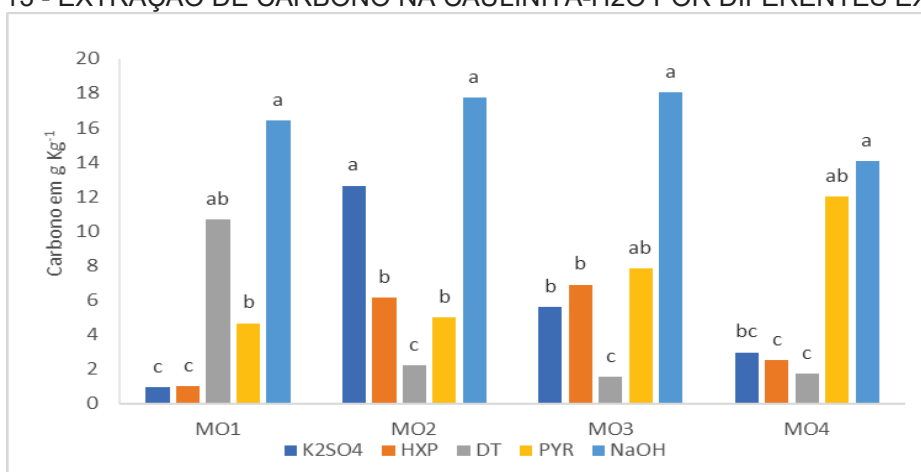
FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 12 - COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO DT, POR MATERIAL ORGÂNICO EM CADA MINERAL.

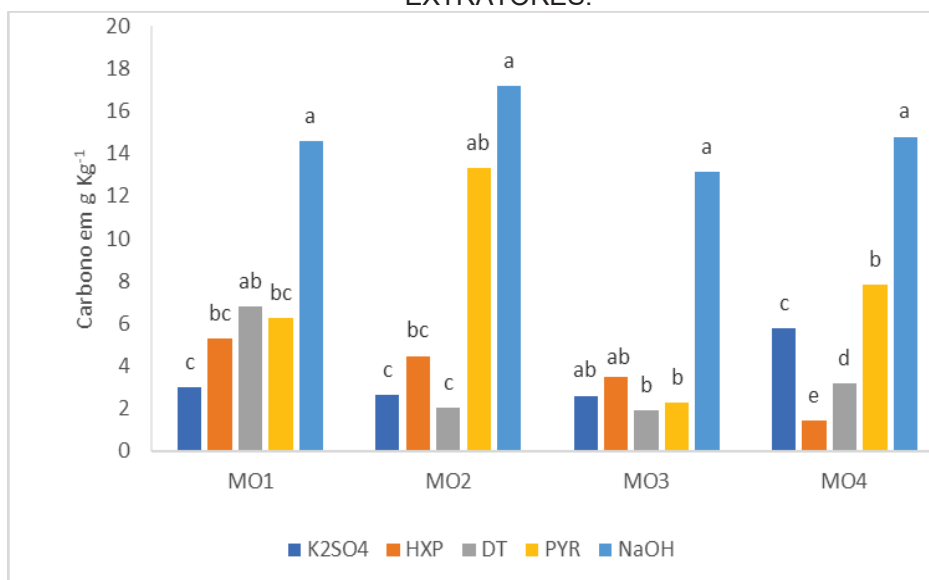


FONTE: O Autor (2021).

O C extraído pelo NaOH foi expressivo nas amostras caulinita-H<sub>2</sub>O – MOS e caulinita-Ca – MOS (Gráficos 13 e 14). Não houve incremento significativo na adsorção de C pela caulinita-MOS na presença de Ca em relação a água (GRÁFICO 15), o que permite inferir a falta de efetividade das pontes de Ca na interação organomineral. Contudo, outra possibilidade muito provável é a ineficiência do extrator HXP, idealizado para remover e complexar o Ca das pontes de cátions entre as cargas negativas da caulinita e as cargas negativas da MOS. Caso esse extrator fosse eficiente, a complexação do Ca resultaria na quebra da ligação caulinita-MOS nos tratamentos com solução de CaNO<sub>3</sub> (Gráfico 15). Dessa forma, o uso do HXP não seguiu a maior redução da ASE da caulinita-Ca em relação a caulinita-H<sub>2</sub>O (TABELA 5). A forte complexação do Ca<sup>2+</sup> em solução e adsorvido por esfera externa é previsível, mas, provavelmente, a idealização desse método para remover o elemento da ponte de Ca entre a caulinita e MOS não foi eficiente. Com isso, aparentemente, não foi possível estimar a contribuição da ponte de Ca na adsorção da MOS na caulinita e essa fase foi transferida para as etapas seguintes na extração sequencial.

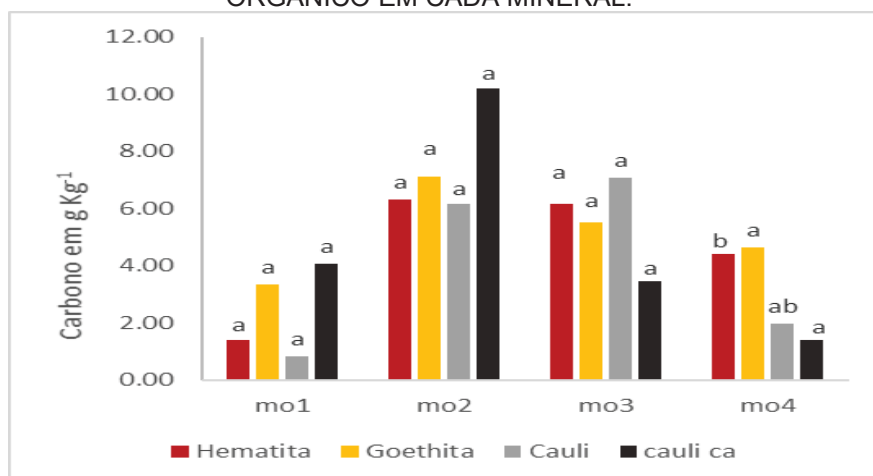
GRÁFICO 13 - EXTRAÇÃO DE CARBONO NA CAULINITA-H<sub>2</sub>O POR DIFERENTES EXTRATORES.

FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 14 - EXTRAÇÃO DE CARBONO NA CAULINITA-Ca<sup>2+</sup> POR DIFERENTES EXTRATORES.

FONTE: O Autor (2021).

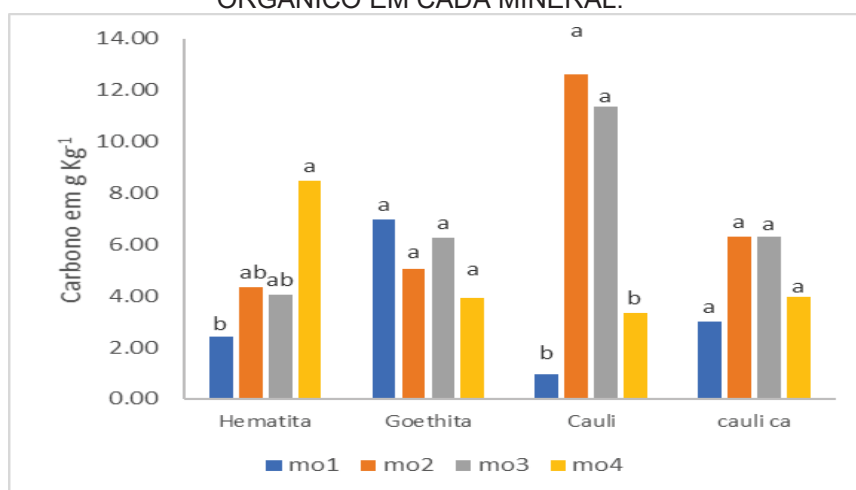
GRÁFICO 15 - COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO HXP, POR MATERIAL ORGANICO EM CADA MINERAL.



FONTE: O Autor (2021).

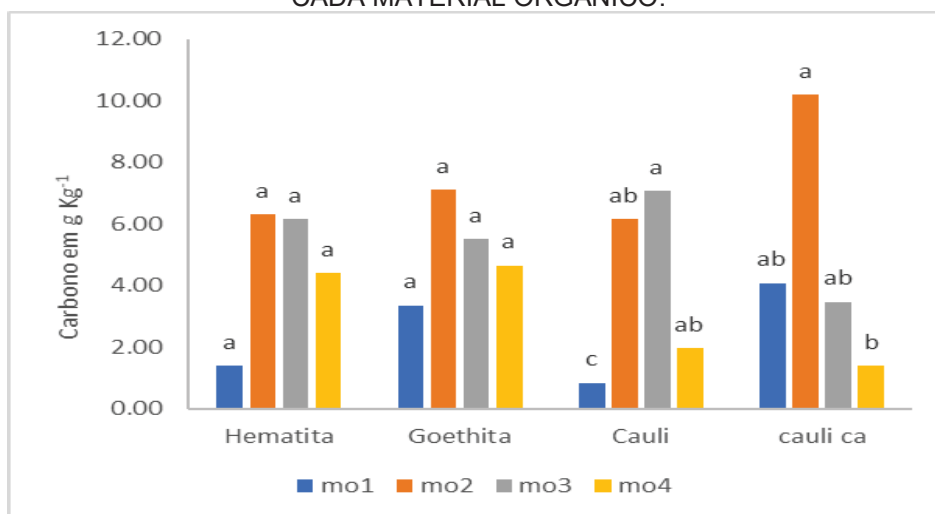
Em relação à qualidade do material orgânico, verificou-se as seguintes diferenças significativas na extração de CO (Gráficos 16 a 20): 1)  $K_2SO_4$ : hematita e caulinita – menor extração na MO1, caulinita – menor extração na MO4; 2) HXP: caulinita- $H_2O$  - menor extração na MO1; 3) DT: goethita – menor extração na MO1 e MO4. De maneira geral, a MO1 foi o material orgânico que mais resistiu às extrações sequenciais (Gráficos 16 a 18).

GRÁFICO 16 - COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO HXP, POR MATERIAL ORGANICO EM CADA MINERAL.



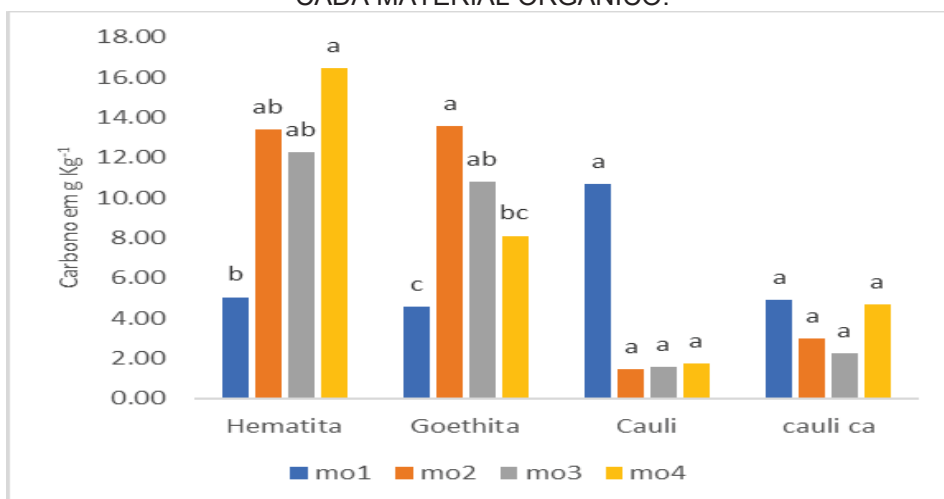
FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 17 - COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO HXP, POR MINERAL EM CADA MATERIAL ORGÂNICO.



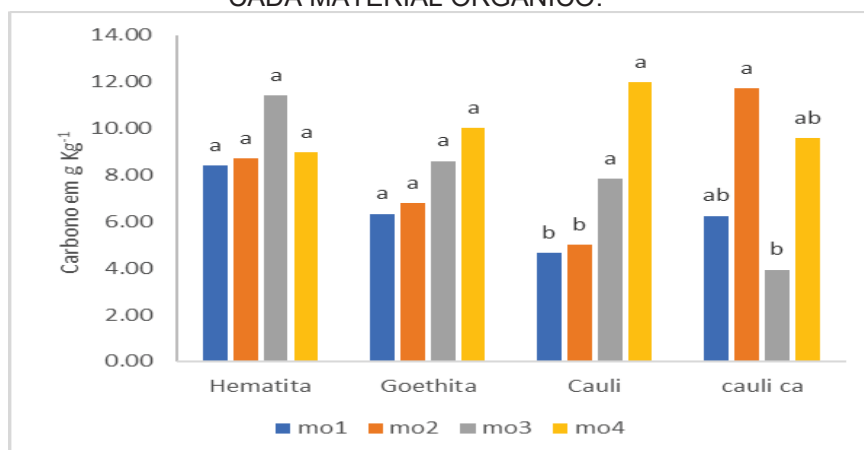
FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 18 – COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO DT, POR MINERAL EM CADA MATERIAL ORGÂNICO.



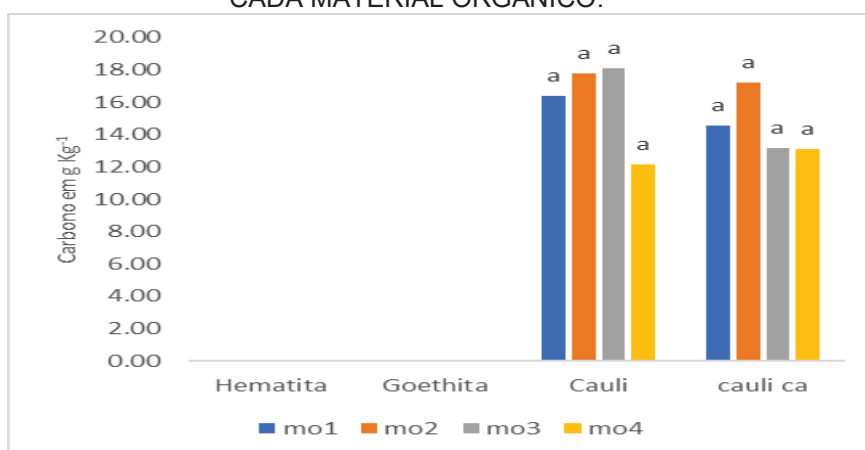
FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 19– COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO PYR, POR MINERAL EM CADA MATERIAL ORGÂNICO.



FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 20– COMPARAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE CARBONO PELO NaOH, POR MINERAL EM CADA MATERIAL ORGÂNICO.



FONTE: O Autor (2021).

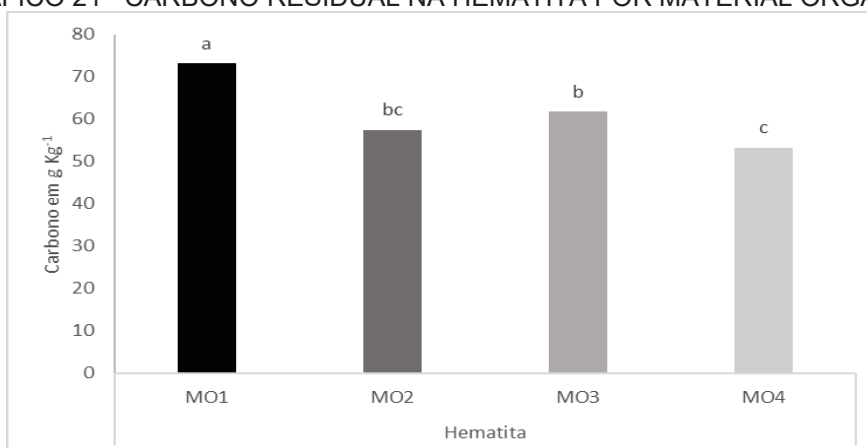
Entre os materiais orgânicos, a MO1 também apresentou as maiores médias de C residual para todos os minerais, demonstrando que a qualidade do material orgânico também influenciou sua adsorção (Gráficos 21 a 24). A MO1 tem a maior ASE e a menor relação C:N (Gráfico 2) entre as MOs. Essas características podem ter gerado maior quantidade de estruturas químicas que são eficientes na interação entre MOS-minerais. Os grupos funcionais O/N-alquil e alquil foram relacionados por Eusterhues et al., 2005 e Schoning et al., 2005 na interação da MOS e óxidos de Fe.

A amostra MO3 apresentou a maior relação C:N (Gráfico 2) e menor valor de ASE, contudo, não foi a amostra com menores médias de C residuais para os diferentes minerais (Gráficos 21 a 24). Outras características do material orgânico, como maiores teores de moléculas de carboidratos, grau de aromaticidade e



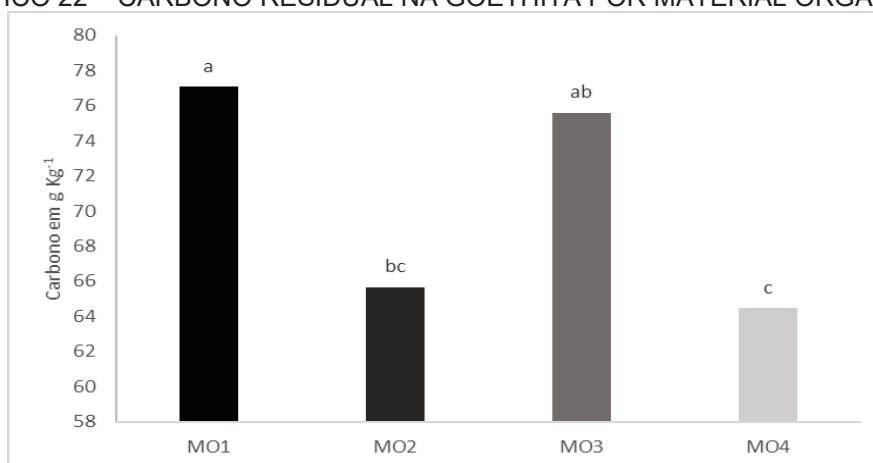
exposição de grupos carboxílicos devem estar influenciando na capacidade do material orgânico em interagir com os minerais. Outras técnicas mais sofisticadas de caracterização da MOS são necessárias para esse fim, como o infravermelho e a ressonância paramagnética eletrônica (Ramalho, 2020; Dick et al., 2008).

GRÁFICO 21– CARBONO RESIDUAL NA HEMATITA POR MATERIAL ORGÂNICO

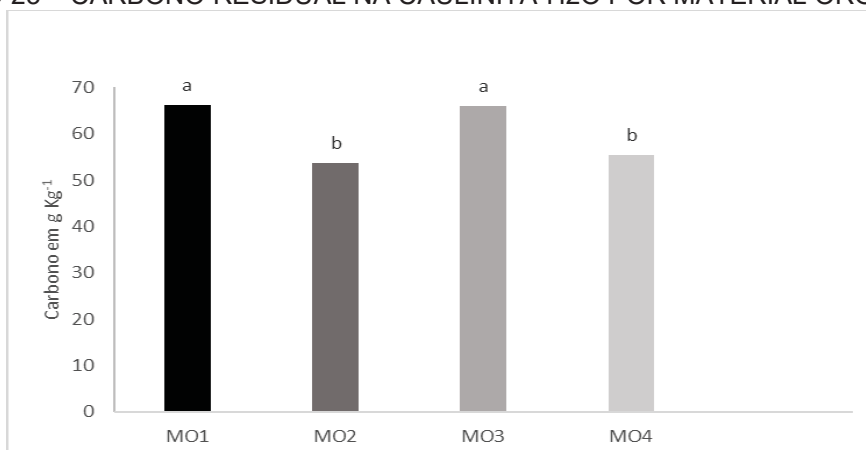


FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 22 – CARBONO RESIDUAL NA GOETHITA POR MATERIAL ORGÂNICO.

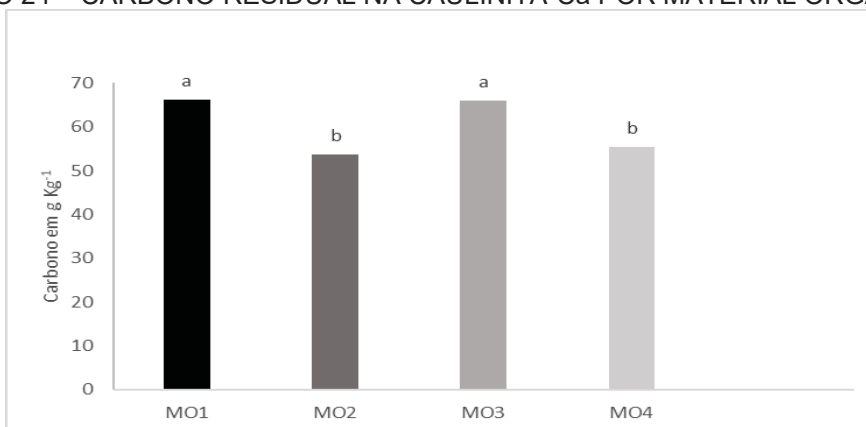


FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 23 – CARBONO RESIDUAL NA CAULINITA-H<sub>2</sub>O POR MATERIAL ORGÂNICO.

FONTE: O Autor (2021).

GRÁFICO 24 – CARBONO RESIDUAL NA CAULINITA-Ca POR MATERIAL ORGÂNICO.



FONTE: O Autor (2021).

### 3.5. MECANISMOS DA INTERAÇÃO ORGANOMINERAL

A) Maior adsorção de esfera externa para a goethita.

A maior adsorção de MO por esfera externa na goethita ocorreu devido a seu maior potencial de formação de cargas positivas: alto valor de PCZ (em torno de 8,5) e predomínio de cargas positivas no pH 5,5 do ensaio de adsorção. Nesse pH, os compostos orgânicos se encontram desprotonados (excesso de cargas negativas nos grupos carboxílicos), viabilizando a atração eletrostática óxidos de Fe – MOS.

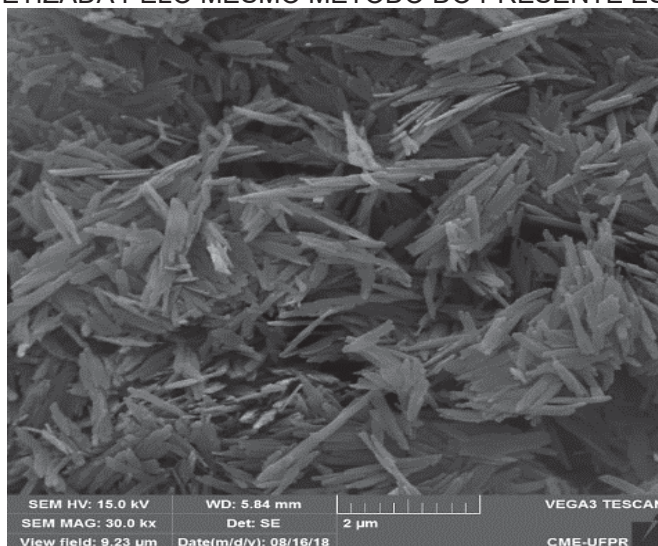
A goethita sintética apresentou formato acicular e maior ASE que a hematita, o que define maior exposição de grupos ferróis biprotonados por unidade de área superficial na goethita (Figura 6). Em relação ao formato mais isodimensional normalmente observado para a hematita (SCHWERTMANN & KÄMPF, 1985), o formato acicular aumenta a ASE da goethita.

Por outra perspectiva, a goethita pode efetuar interações com a MO mais intensas que com a hematita, devido à diferença estrutural entre os dois óxidos de Fe. A hematita apresenta maior quantidade de átomos de Fe preenchendo os núcleos dos octaedros da estrutura cristalina, e dessa forma apresentando mais hidroxilas coordenadas por três átomos de Fe e coordenada por dois átomos de Fe; essas hidroxilas não têm alta reatividade como as hidroxilas coordenada por apenas um átomo de Fe. Para Rakovan et al. (1999), a goethita pode apresentar até 75% de suas hidroxilas coordenada por apenas um átomo de Fe (Figura 7), pois apresenta menor quantidade de Fe na sua estrutura cristalina.

De acordo com a Figura 7, a formação de carga positiva nas hidroxilas A e B externas na goethita ocorre de acordo com a Figura 8.

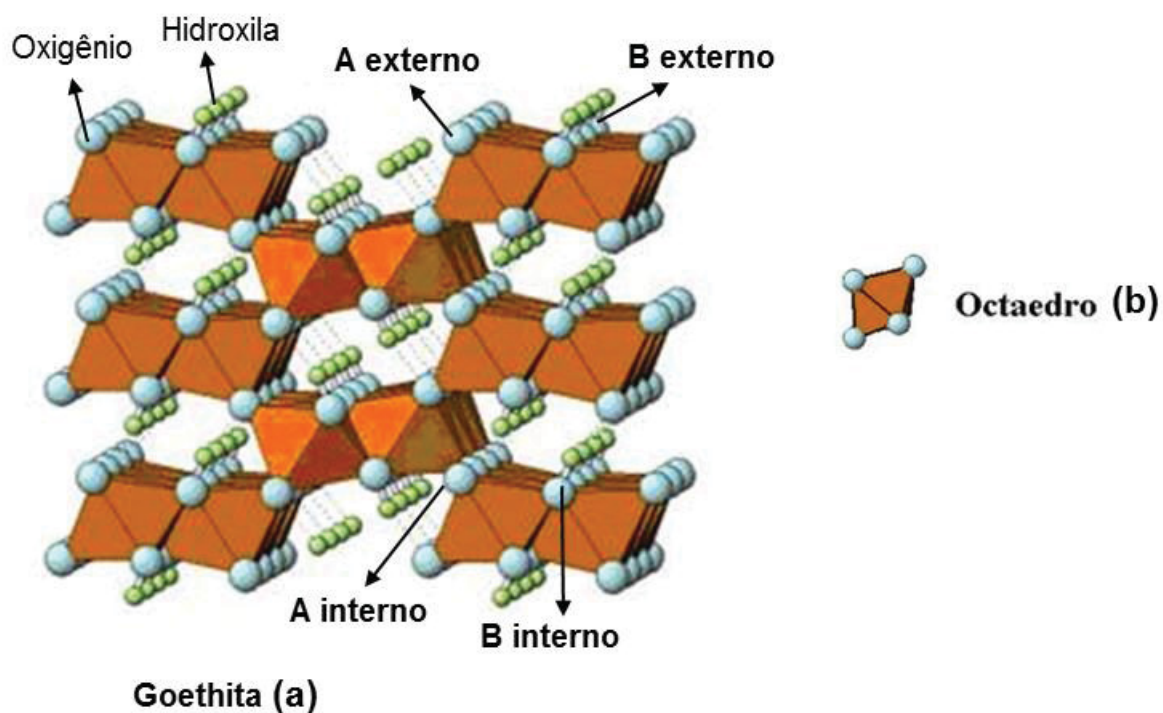
A Figura 9 apresenta os planos de adsorção de esfera externa (camada de Stern e dupla camada difusa), onde se tem água de hidratação entre a superfície do óxido de Fe e a molécula orgânica. A troca dos ânions orgânicos nesses planos foi promovida pelo  $\text{SO}_4^{2-}$  na primeira etapa da extração sequencial.

FIGURA 6 - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE GOETHITA SINTETIZADA PELO MESMO MÉTODO DO PRESENTE ESTUDO.



FONTE: Aguiar (2021).

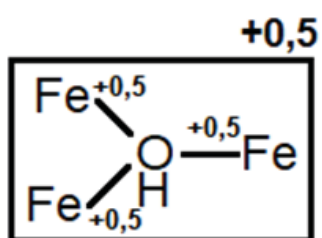
FIGURA 7 - MODELO TRIDIMENSIONAL TEÓRICO E IDEAL DA GOETHITA, MOSTRANDO OS TIPOS DE OXIGÊNIO COORDENADOS AO Fe NA ESTRUTURA (a) E DETALHE DO OCTAEDRO DE Fe ISOLADO (b).



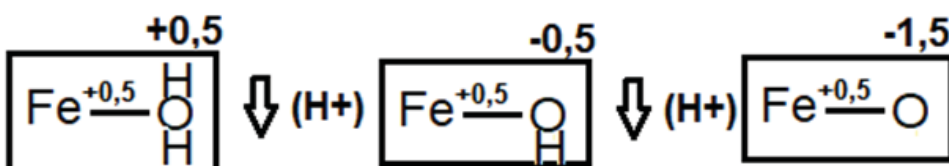
FONTE: Gavelaski (2020).

FIGURA 8 - FIGURA 8- POSSIBILIDADES DE FORMAÇÃO DE CARGAS POSITIVAS E NEGATIVAS NA SUPERFÍCIE DA GOETHITA DE ACORDO COM O pH DO MEIO E A EXPOSIÇÃO DE HIDROXILAS DO TIPO A (a) E DO TIPO B (b).

a)



b)

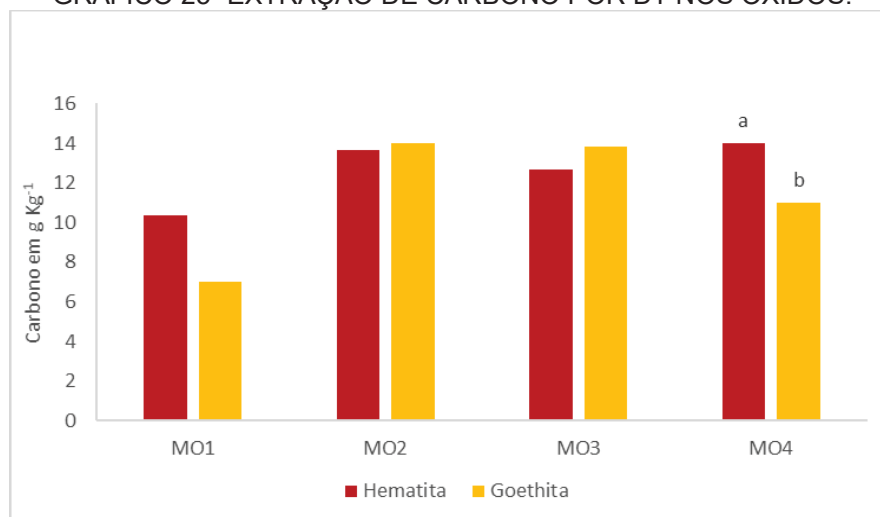


FONTE: Gavelaski (2020).



Na extração com DT houve significância para extração de CO apenas para a amostra MO4, onde a hematita teve perda maior de CO que a goethita (Gráfico 25) resultado também observado por Varadachari et al. (1997) em minerais sintéticos.

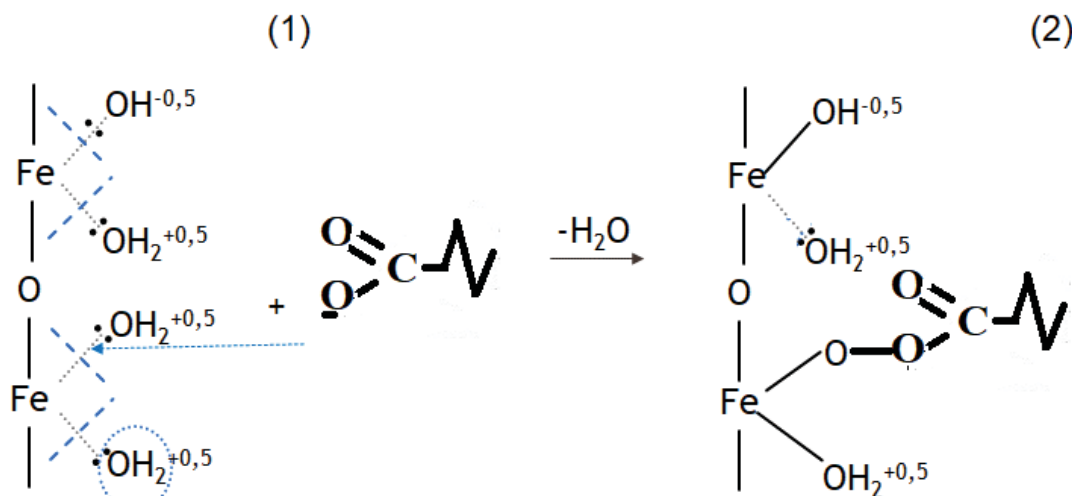
GRÁFICO 25- EXTRAÇÃO DE CARBONO POR DT NOS ÓXIDOS.



FONTE: O Autor (2021).

O par de elétrons da molécula biprotonada ( $-\text{FeOH}_2^{+0.5}$ ) sofre menor atração pelo átomo de Fe (observar que o par eletrônico está deslocado em direção ao centro da ligação Fe – O (Figura 10), o que reduz o caráter covalente da ligação), facilitando a troca de ligantes e a interação de esfera interna com o material orgânico. As ligações feitas pela MOS nas unidades pouco polimerizadas de octaedros de ferro ou as ligações C-Fe-C são mecanismos importantes pois apresentam uma ligação covalente (troca de ligantes) de alto grau energético, estabilizando os compostos orgânicos (COWARD et al., 2017). Atribui-se a menor liberação de CO das extrações DT + PYR para a goethita em relação à hematita na MO4 a maior adsorção por esfera externa e recobrimento mais intenso da goethita com MOS, o que limitou o acesso do DT aos octaedros de Fe. As interações de maior estabilidade são essenciais na estabilização da MOS e no incremento do estoque de carbono no solo (MIKUTTA et al., 2011).

FIGURA 10 - MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DO COMPOSTO ORGÂNICO NOS ÓXIDOS DE Fe EM pH 5,5.



LEGENDA: linhas pontilhadas em cinza representam a ligação química entre Fe e O; linhas tracejadas em azul representam o meio da ligação entre Fe e O; dois pontos na vertical representam o par eletrônico da ligação entre Fe e O.

C) Adsorção por esfera externa e interna na caulinita e comparação com a adsorção por esfera interna com os óxidos de Fe

A caulinita-H<sub>2</sub>O apresentou a segunda maior média de extração de CO pelo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A MOS, além de interagir pelas cargas expostas nas bordas dos minerais, pode desenvolver interações fracas de caráter hidrofóbico, com superfícies apolares dos minerais (JARDINE et. al., 1989). A caulinita apresenta em uma das suas extremidades a camada siloxana, composta por tetraedros de silício (Figura 11). Essa superfície apresenta caráter apolar, o que permite a interação com os compostos hidrofóbicos da MOS (HANK & DICK, 2019).

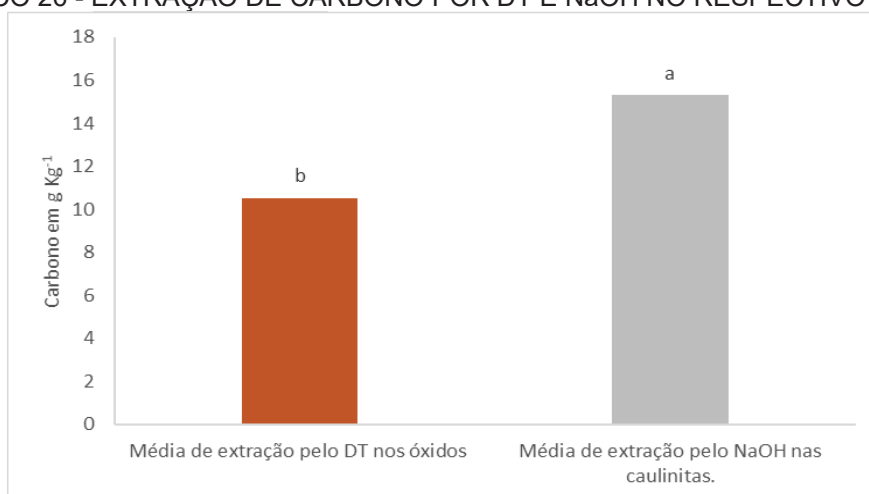
A caulinita expõe grupos aluminol de superfície (Figura 11). O grupo aluminol apresenta menor acidez que o grupo ferrol e seu PCZ é ligeiramente inferior (~7,5). Mesmo assim, no pH 5,5 do experimento de adsorção, como observado para o grupo ferrol (Figura 9), o grupo aluminol se encontra principalmente biprotonado (-AlOH<sub>2</sub><sup>+0,5</sup>), o que permite a adsorção por esfera externa dos compostos orgânicos carregados negativamente.

Esse grupo aluminol biprotonado também é o principal sítio de adsorção de esfera interna da caulinita. O processo de passagem do composto orgânico da camada Stern por troca de ligante e perda de água para formar uma ligação de esfera interna é ilustrado na Figura 12.

A solução básica diluída ( $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) é muito eficiente para solubilização de Al da superfície de minerais (Melo et al., 2002). Com isso, ocorreu a liberação do composto orgânico adsorvido por esfera interna na caulinita.

Os maiores teores de CO por NaOH na caulinita, em relação aos teores de CO por DT nos óxidos de Fe (Gráfico 26), pode ter ocorrido pela maior interação e recobrimento dos óxidos de Fe pela MOS, exercendo barreira física ao contato do extrator. A MOS pode ter um recobrimento efetivo nos cristais de óxido de Fe, efetuando a oclusão dos minerais. Em solos tropicais foi observado que os microcristais de goethita eram totalmente recobertos pela MOS, exercendo o bloqueio da área de superfície do mineral (FONTES et. al., 1992), dificultando o acesso do extrator na superfície dos óxidos. A alta interação dos óxidos de Fe ao material orgânico do solo é relatada por diversos trabalhos (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; GU et al., 1994; WISEMAN E PÜTTMANN, 2005; HANKE et al., 2015).

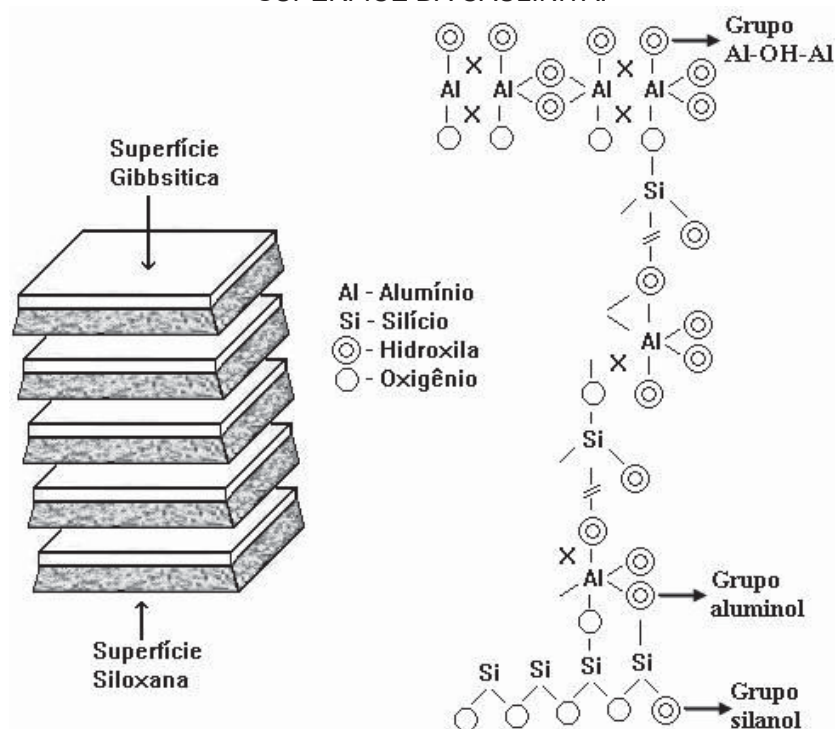
GRÁFICO 26 - EXTRAÇÃO DE CARBONO POR DT E NaOH NO RESPECTIVO MINERAL.



FONTE: O Autor (2021).

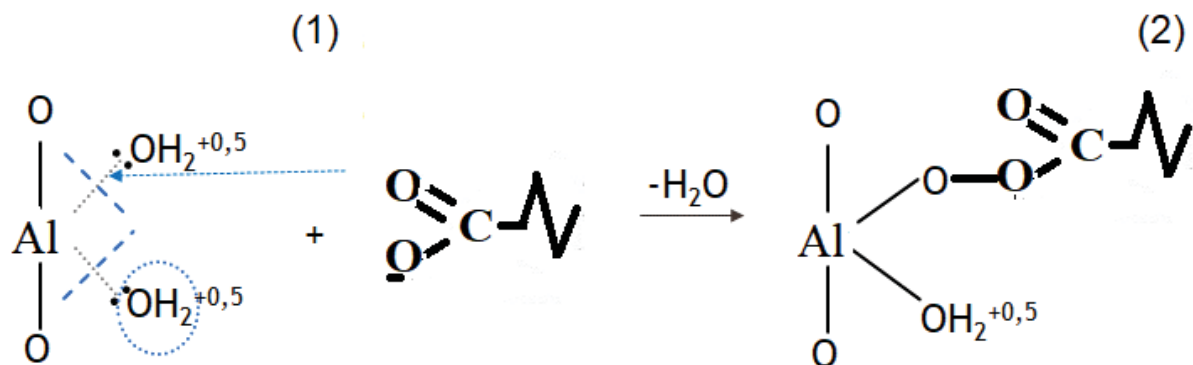


FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EXPOSIÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS NA SUPERFÍCIE DA CAULINITA.



FONTE: Fontes et al. (2001).

FIGURA 12 - MECANISMO DE REAÇÃO DE ADSORÇÃO DE ESFERA INTERNA DO COMPOSTO ORGÂNICO NO GRUPO ALUMINOL DA CAULINITA EM pH 5,5.



FONTE: O Autor (2021).

## 4 CONCLUSÕES

A diminuição da ASE dos minerais após a adição do material orgânico comprova a existência de interação organomineral. A extração sequencial seletiva foi um método eficaz na extração do carbono ligado por diferentes mecanismos à matriz mineral. A maior recuperação de carbono pelos extratores PYR, DT e NaOH indica que as interações de caráter covalente ou troca de ligantes são os principais mecanismos envolvidos na estabilização da MOS pela fração mineral. Em meio ácido (pH 5,5) a goethita foi o principal adsorvente do material orgânico devido à prevalência de cargas positivas e, maior área superficial específica em relação a hematita e caulinita.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, D.; HAHN M. H.; KASCHUK, G.; MELO, V. F. Solubilização de p de goethita sintetizada e hidroxiapatita por *Bacillus sp.* In: VI Reunião paranaense de ciência do solo RPCS **Anais**. Ponta grossa. 2019.
- ALLEONI, L. R. F; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. & SOARES, M.R. Parte 2, capítulo 18, Química de solos altamente intemperizados. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009.
- ALLEONI, L. R. F; MELLO, V. W. J. & ROCHA, W. S. D. Parte 2, capítulo 12, Eletroquímica, Adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009.
- BAI, J. et al. Dynamics of phosphorus fractions in surface soils of different flooding wetlands before and after flow-sediment regulation in the Yellow River Estuary, China. **Journal of Hydrology**, v. 580, p. 124256, 1 jan. 2020.
- BALDOCK, J. A. & SKJEMSTAD, J. O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. **Organic Geochemistry**, 31: 697-710, 2000.
- BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X. Eletroquímica de solos modais e de sua matéria orgânica em ambientes tropicais. **Revista Ceres**, v. 61, n. 6, p. 1012-1021, 2014.
- BALESDENT, J.; CHENU, C. & BALABANE, M. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. **Soil & Tillage Research**, 53:215-230, 2000.
- BAVER, L.D., GARDNER, W.H. & GARDNER, W.R. **Soil physics**. 4.ed. New York, John Wiley, 1972. 498p.
- BLOOM, P. R. & MCBRIDE, M.B. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 43 687-692, 1979.
- BORGGAARD, O. Effect of surface area and mineralogy of iron on their surface charge and anion-adsorption properties. **Clays Clay Miner.**, 31:230-232, 1983.
- BRUANUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **J. Am. Chem. Soc.** 60. 309–316. 1938.
- BORER, P.; HUG, S.J. Photo-redox reactions of dicarboxylates and a-hydroxydicarboxylates at the surface of Fe (III) (hydr)oxides followed with in situ ATR-FTIR spectroscopy. **J. Colloid Interface Science**, V. 416, p 44–53, 2014.
- CARDOSO, E. R. C. **Adsorção de chumbo e arsênio em compostos orgânicos de Organossolos da região metropolitana de Curitiba**. Dissertação mestrado

(Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo). Universidade Federal do Paraná, 2020.

CERRI, C.C. & CERRI, C.E.P. Agricultura e aquecimento global. B. Inf. **SBCS**, 23:40–44, 2007.

CHEN, P.Y. Table of key-lines in X-ray power diffraction patterns of minerals in clay and associated rocks. **Bloomington**, Departament of Natural Resources, 1977. 67p. (Geological survey occasional paper, 21).

CHERNYSHOVA, I.V., PONNURANGAM, S., SOMASUNDARAN, P. Adsorption of fatty acids on iron hydroxides from aqueous solutions. **Langmuir**, v. 27, p 10007–10018, 2011.

COELHO, M. R.; TORRADO, V. D.; PÉREZ, X. L. O.; MARTINS, V. M.; VÁZQUEZ, F. M. Seletividade do pirofosfato de sódio e de cloretos não tamponados (CuCl<sub>2</sub> e LaCl<sub>3</sub>) como extratores de alumínio associado à matéria orgânica em solos de restinga do estado de são Paulo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 34: 1561-1572, 2010.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURI, N. propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros, amazônia e recôncavo baiano. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 32:1857-1872, 2008.

COWARD E.K.; THOMPSON, A.T., Plante AF. Iron-mediated mineralogical control of organic matter accumulation in tropical soils. **Geoderma**. 2017; 306:206–216.

CRASWELL, E. T., LEFROY, R. D. B. The role and function of organic matter in tropical soils. In: MARTIUS, C., TIESSEN, H., VLEK, P. (Eds.). Managing Organic Matter in Tropical Soils: Scope and Limitations. **Springer**, Dordrecht, 200. p. 7-18. 2001.

CHIOU, C.T.; LEE, J.F. & BOYD, S.A. The surface area of soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 24:1164-1166, 1990.

CORNEJO, J. & HERMOSIN, M.C. Interaction of humic substances and soil clays. In: PICCOLO, A., ed. **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam, Elsevier, 1996. p.595-624.

CUNHA, J. C. **Comparação de dispersantes químicos na análise granulométrica de solos do Estado de Pernambuco**. Dissertação Mestrado Viçosa: UFV, 2010. 67p.

DAHLGREN R.A. Quantification of allophane and imogolite. In: Amonette JE, Zelazny LW, editors. Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Madison: **Soil Science Society of America**; 1994. p.430-448.

DICK, D. P.; NOVOTINY, E. H.; DIECKOW, J. & BAYER, C. Parte 2, capítulo 11, Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009.

DICK, D. P.; SILVA, L.B.; INDA, A.V.; KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:2289-2296, 2008.

DICK D. P.; GOMES, J. BAYER, C; BODMANN B. Adsorção de ácidos húmicos em latossolo roxo natural e tratado com oxalato de amônio. **R. Bras. Ci. Solo**, 24:285-294, 2000.

DICK, D.; ROSINHA, P.; GOMES, J. Extração de Substâncias Húmicas com NaOH 0,5 mol l<sup>-1</sup> e com pirofosfato 0,15 mol l<sup>-1</sup> (pH 7) seguido de NaOH mol l<sup>-1</sup>. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 26, Rio de Janeiro, 1997 **Anais**. Informação, Globalização Uso de Solo. Trabalhos. Rio de Janeiro: SBCS/EMBRAPA, 1997.

DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, **Soil Science Society of America**, 1989. p.467-525.

DUARTE, A.P; MELO, V. F.; BROWN, G. G.; PAULETTI, V. Changes in the forms of lead and manganese in soils by passage through the gut of the tropical endogeic earthworm (*Pontoscolex corethrurus*). **European Journal of Soil Biology** 53 (2012) 32e39

EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C. & KOÖGEL-KNABNER, I. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation. **Org. Geochem.**, 36:1567-1575, 2005.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Sci. Agríc.**, 58:627-646, 2001

FONTES, M.P.F.; WEED, S. B.; BOWEN L. H. Association of microcrystalline goethite and humic acid in some Oxisols from Brazil. **Soil Sci**, Soc. Am. J., 56: 982-990, 1992.

FONTES, M.R. Interactions of goethite and humic acid in some oxisols from Brazil. **Raleigh**, North Caroline State University, 1990. (Tese de Doutorado).

FRANZMEIER, DP, HAJEK, BF E SIMONSON, CH. Use of Amorphous Material to Identify Spodic Horizons. **Soil Science Society of America Journal**, 29: 737-743. 1965.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na Região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020– 2026, 2008.

GAVELAKI, F. **Mecanismos de adsorção de esfera interna de chumbo e arseniato em goethita**. Dissertação mestrado (Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo). Universidade Federal do Paraná. 2020.

GUEDES, L. G. **Ressorção de elementos (Pb, Cu, Ba, As e P) em materiais amorfos neoformados nas extrações EPA 3051A e água régia**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2019.

Gu, B., Juergen. S. Z., Chen, L. L., and John F., Mc. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. **Environmental Science & Technology** 28 (1), 38-46. 1994.

HANKE, D.; DICK, D. P. Estoque de carbono e mecanismos de estabilização da matéria orgânica do solo: uma revisão. **Revista Agropampa**, v. 2, n. 2, julho–dezembro / 2019 - ISSN: 2525-877X.

HANKE, D.; MELO, V.F.; DIECKOW, J.; DICK, D. P.; BOGNOLA, I.A.; Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto no sul do Brasil. **R. Bras. Ci. Solo**, 39:1611-1622, 2015.

HECKMANN K, L. C.R; HARDEN J.W. sequential selective dissolution method to quantify storage and stability of organic carbon associated with Al and Fe hydroxide phases. **Geoderma**. 312:24–35. 2018.

HAMILTON, S.E., FRIESS, D.A. Global carbon stocks and potential emissions due to mangrove deforestation from 2000 to 2012. **Nature Clim Change** 8, 240–244 (2018).

HUGHES, J.C & BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **J. Soil Sci.**, 30:557-563, 1979

HWANG, Y.S., LIU, J., LENHART, J.J., HADAD, C.M.. Surface complexes of phthalic acid at the hematite/water interface. **J. Colloid Interface Science**. V. 307, p. 124–134, 2007.

JACKSON M.L.; LIM C.H.; ZELAZNY L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: Klute A.editor. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison,**American Society of Agronomy**; 1986. p.101-150.

JAISWAL, A.; BANERJEE, S.; MANI, R.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as na adsorbent. **Journal of Enviromental Chemical Engineering**, 2013, 281-289.

JARDINE, P.M.; WEBER, N.L.; MCCARTHY, J.F. Mechanisms of dissolved organic carbono adsorption on soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.53, p.1378–1385, jan. 1989.

JEZINI, V. S. **Síntese e caracterização de óxido de ferro e do compósito óxido de ferro/óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores**.

Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade Federal do Amazonas.

Kaiser, K. & Zech, W. Release of natural organic matter sorbed to oxides and a subsoil. **Soil Science Society of America Journal**, 63, 1157–1166. 1999.

KAISER, K. & ZECH, W. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases. **Soil Science Society**, v. 61,64-69, 1997b.

KAISER, K. & ZECH, W. Natural organic matter sorption on different mineral surfaces studied by DRIFT spectroscopy. **Sciences of Soils**, rel.2, 1997a.

KLEBER, M.; EUSTERHUES, K.; KEILUWEIT, M.; MIKUTTA, C.; MIKUTTA, R., NICO, P.S. Chapter 3, Adsorption Reactions of Organic Ligands **In: Advances in Agronomy**, First Edition, 2015.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2ª Edição, John Wiley and Sons, New York, 1974 618-708.

LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. **Science** 304:1623–1627, 2004.

LAL, R.; BRUCE, J. P. The potential do world cropland soils to sequester C and mitigate the greenhouse effect. **Environ. Science Pollut.**, v. 2, p. 177-185, 1999.

MAZZETTO, JOSIANE M.L.; MELO, V., F.; BONFLEUR, E., J. ; VIDAL-TORRADO, P.; DIECKOW, J . Potential of soil organic matter molecular chemistry determined by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for forensic investigations. **Science & justice**, v. xx, p. In Press, 2019.

MCKEAGUE, J.,A; Day, D.,H. Fe e Al extraíveis por ditionita e oxalato como auxiliares na diferenciação de várias classes de solos. **Canadian Journal of Soil Science**, 46, 13-22. 1966.

MCKEAGUE, J.A. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphatedithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils **Can. J. Soil Sci.**, 47 (1967), pp. 95-99

MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clay Mineral**, 7: 317-327, 1960.

MELO, V. F., BATISTA, A. H., GILKES, R. J., RATE, A. W. Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 88, n. 12, 2016.



MELO V.F.; SCHAEFER C.; NOVAIS R.F.; SINGH B.; FONTES M.P.F.F. Potassium and magnesium reserve in clay minerals of some Brazilian soils, as indicated by sequential extraction procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. 2002a; 33:2203–2225.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:53-64, 2002b.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 65:1324-1334, 2001.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:53-64, 2002a.

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F. & SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:29- 41, 2002b.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Ed. UFLA, 2006.

MIKUTTA R, ZANG U, CHOROVER J, HAUMAIER L, KALBITZ K. Stabilization of extracellular polymeric substances (*Bacillus subtilis*) by adsorption to and coprecipitation with Al forms. **Geochim Cosmochim Acta**. 2011;75:3135-54.

NACHIGALL, G.R.; NOGUEIROL, R.C. & ALLEONI, L.R.F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. **Pesq. Agropec. Bras.**, 42:427-434, 2007.

NETTO, A. R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físicoquímicas de solos brasileiros**. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 1996. 144f.

OADES, J.M. The retention of organic matter in soils. **Biogeochem.**, v 5, p.35-70, 1988.

RAKASASALAYA, M.; LANGDON, A.G. & KIM, N.D. Assessment of the extend of lead distribution during sequential extraction by two different methods. **Anal. Chim. Acta**, 332:1-14, 1996.

RAMALHO, B.; Caracterização das interações organo-minerais em terra preta de índio. Tese de Doutorado (Programa de pó graduação em Ciência do solo) Universidade Federal do Paraná. 2020.



RAKOVAN, J.; BECKER, U. & HOCELLA Jr., M.F. Aspects of goethite surface microtopography, structure, chemistry, and reactivity. **Am. Mineral.**, 84:884-894, 1999.

RIBON A. A.; NOGUEIRA L. M. B.; FERNANDES K. L.; BAHIA, A. S. R. S.; JUNIOR, J. M. Caracterização de caulinita e gibsita em solos do bioma Cerrado. In: Congresso brasileiro de ciência do solo **Anais**. 2015.

SAHUQUILLO, A.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R.P.; DAVIDSON, C.M. & URE, A.M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in: the BCR three-stage sequential extraction procedure. **Anal. Chim. Acta**, 382:317–327, 1999.

SALTON, J.C. Matéria orgânica e agregação do solo na rotação lavoura-pastagem em ambiente tropical. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) -Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS) 158 p.. 2005.

SCHMIDT, M. W. I.; KNICKER, H.; HATCHER, P. G. Improvement of <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. **European Journal of Soil Science**, v.48, p. 319-328, 1997.

SCHWERTMANN, U. & CORNELL R. M. Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization. Second Edition. **Wiley-Vch**, New York, 2000.

SCHWERTMANN U, TAYLOR RM. Iron oxides. In: Dixon JB, Weed SB, editors. **Minerals in soil environments**. 2nd. ed. Madison: Soil Science Society of America; 1989. p.379-438. Book Serie, 1.

SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Science**, 139:344-350, 1985.

SCARATTI, G.; RAUEN, T. G.; BALDISSARELLI, V. Z.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Residue-based iron oxide catalyst for the degradation of simulated petrochemical wastewater via heterogeneous photo-Fenton process. **Environmental Technology**, 1479-487X, 2017.

SANDERMAN, J. et al. Is demineralization with dilute hydrofluoric acid a viable method for isolating mineral stabilized soil organic matter? **Geoderma**, v. 304, p. 4–11, 2017.

SCHONING, I.; KNICKER, H. & KOEGEL-KNABNER, I. Intimate association between O/N-lakyl carbon and iron oxides in caly fractions of forest soils. **Org. Geochem.**, 36:1378-1390, 2005.

SHIOWATANA, J.; TANTIDANAI, N.; NOOKABKAEW, S. & NACAPRICHA, D.A Novel Continuous-Flow Sequential Extraction Procedure for Metal Speciation in Solids. **J. Environ. Qual.**, 30:1195-1205, 2001.

SINGH, M; SARKAR, B; BISWAS, B; CHURCHMAN, J; BOLAN N, S. Adsorption-desorption behavior of dissolved organic carbon by soil clayfractions of varying mineralogy. **Geoderma** 280 (2016) 47–56.

SPARKS, D. L. Capitulo 5, Sorption Phenomena on Soils. In: **Environmental Soil Chemistry**. Second Edition. London: Academic Press.2003.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, **Oxford university press**, 1989.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry. Genesis, composition, reactions**. 2.ed. New York, John Wiley, 1994. 443p.

STEVENSON, F. L. **Humus chemistry, genesis, composition and, reaction**. New York, John Wiley & Sons, 1982. 443p.

TORRENT, J. Interactions between phosphate and iron oxide. *Adv. Geocol.*, 30:321-344, 1997.

UNFCCC FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1: **Adoption of the Paris Agreement**. UNFCCC, Paris, 2015.

USEPA. SW-846 EPA method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: Test methods for evaluating solid waste, 3rd Update. Washington: US Environmental Protection Agency, 1998.

VARADACHARI, C.; CHATTOPADHYAY, T. & GHOSH, K. Complexation of humic substances with oxides of iron and aluminum. **Soil Sciety**, v 162, p. 28-34, 1997.

VARADACHARI, C.; MONDAL, A.H. & GHOSH, K. The influence of crystal edges on clay-humus complexation. **Soil Sciety**.v. 159, p. 185-190, 1995.

XIAO, J., HE, X., HAO, J., ZHOU, Y., ZHENG, L., RAN, W., SHEN, Q., YU, G. New strategies for submicron characterization the carbon binding of reactive minerals in long-term contrasting fertilized soils: implications for soil carbon storage. **Biogeosciences**, v. 13, p. 3607-3618, 2016.

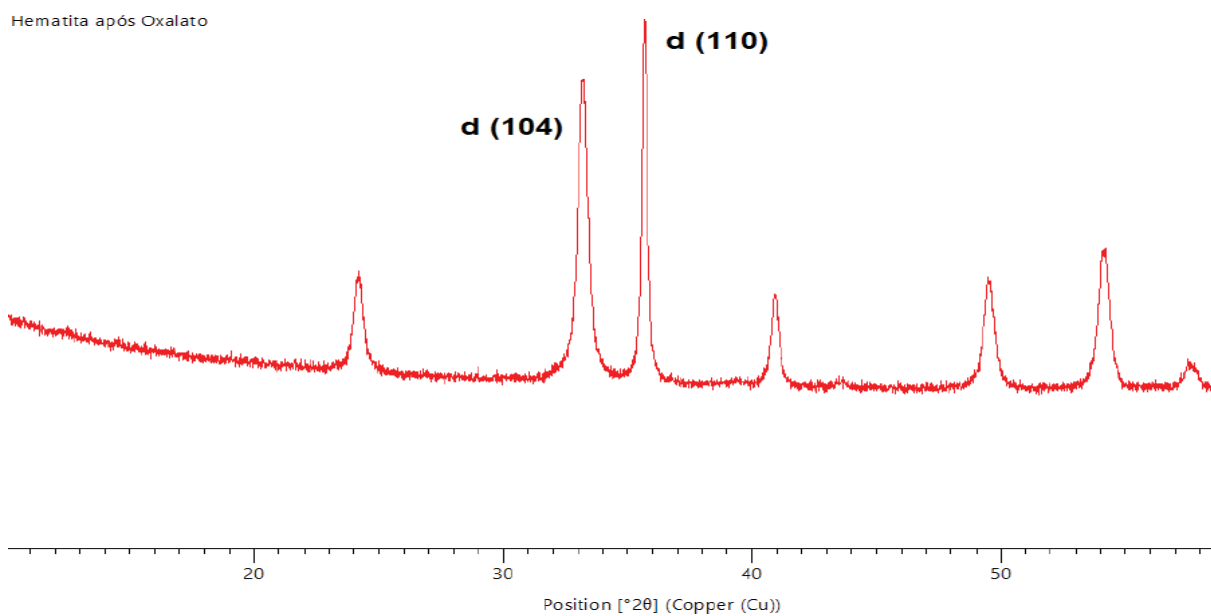
ZHANG, M.; ALVA, A.K.; LI, Y.C. & CALVERT, D.V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. **Soil Sci**. v.162, p. 181-188, 1997.

YEASMIN, S. et al. Evaluation of pre-treatment procedures for improved interpretation of mid infrared spectra of soil organic matter. **Geoderma**, v. 304, n. 2015, p. 83–92, 2017.

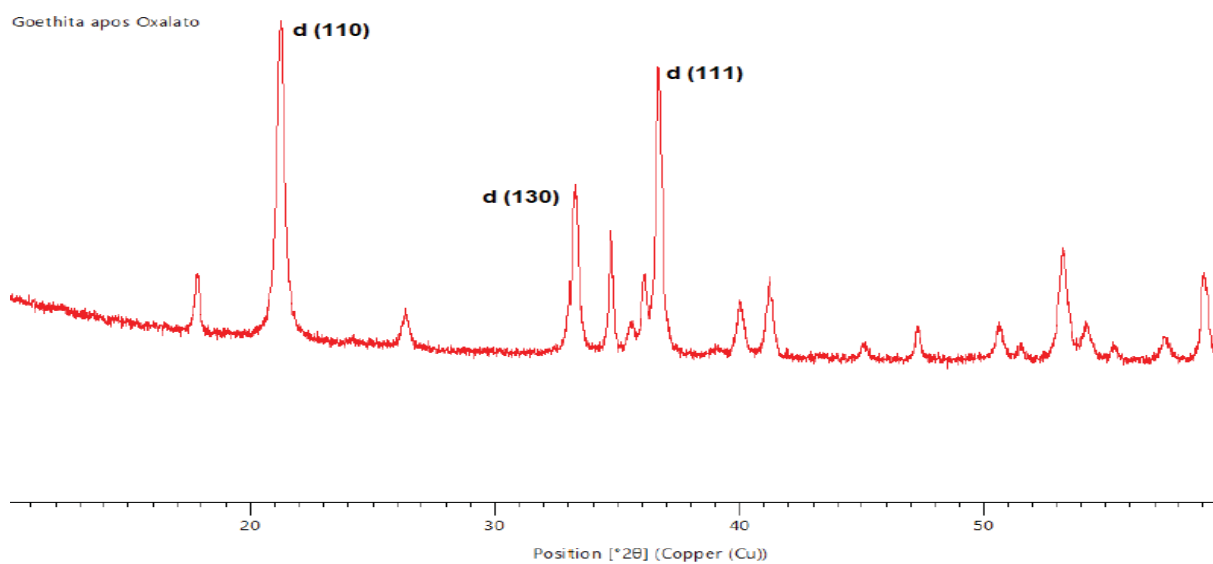
WAGAI R.; MAYER L.M. Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. 2007; 71:25–35.

WISEMAN CLS, PÜTTMANN W. Soil organic carbon and its sorptive preservation in central Germany. **Eur J Soil Sci.**;56:65-76. 2005

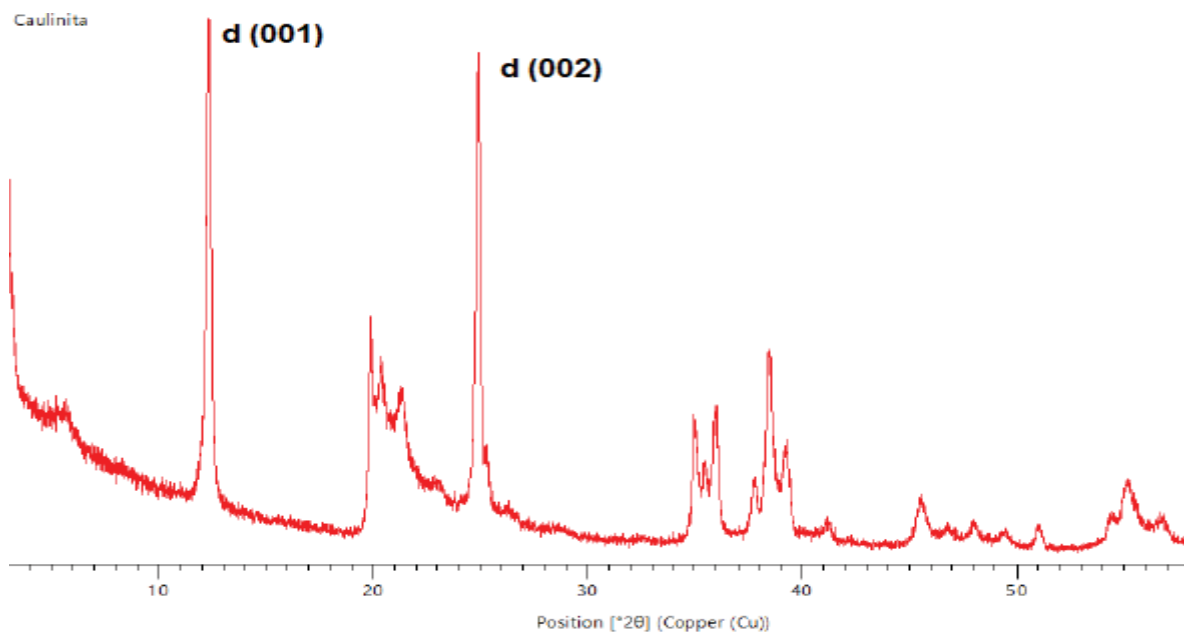
## APÊNDICE 1 - IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES DE DRX UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE DMC E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE HEMATITA



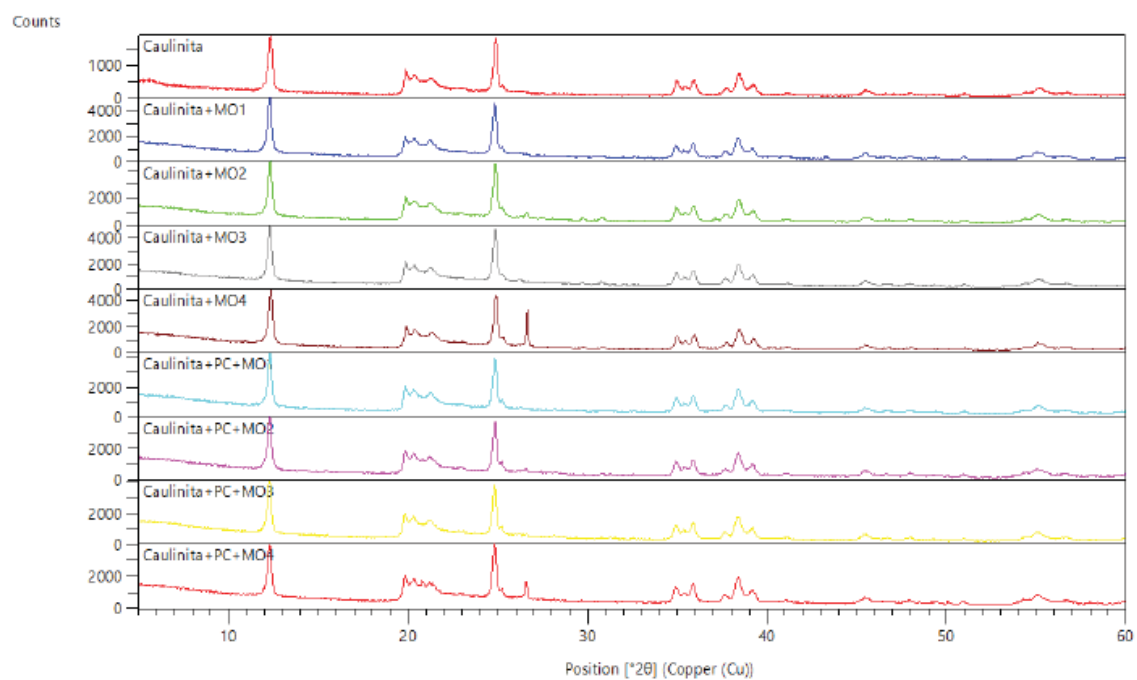
## APÊNDICE 2 - IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES DE DRX UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE DMC E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GOETHITA



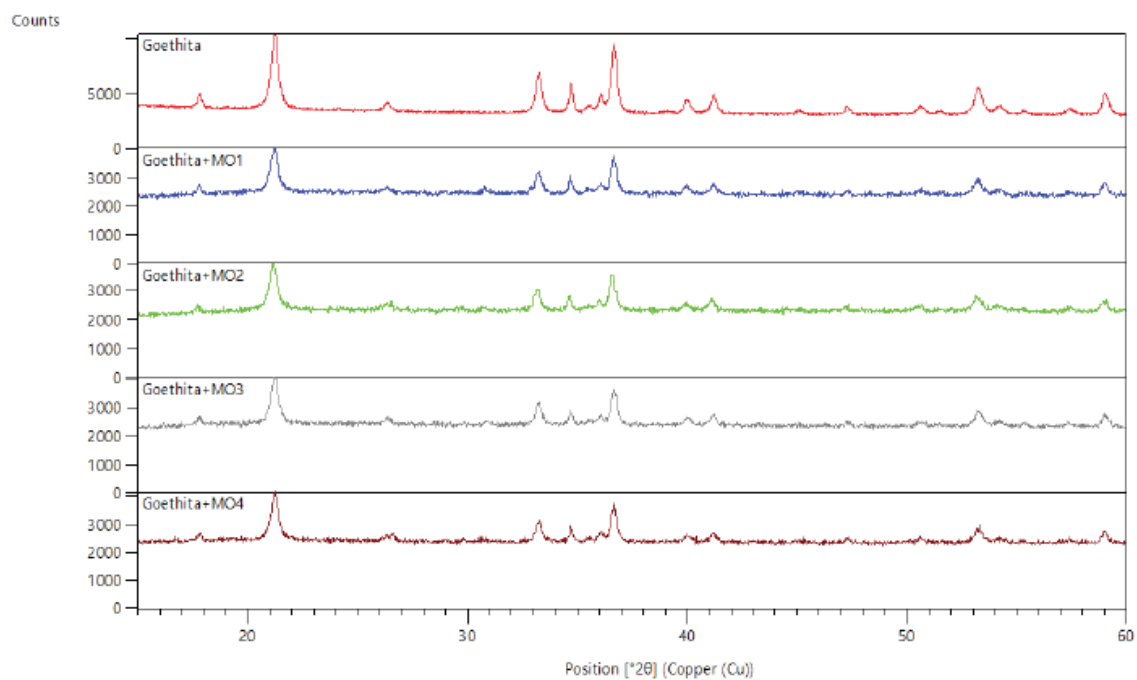
**APÊNDICE 3 - IDENTIFICAÇÃO DAS REFLEXÕES DE DRX UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE DMC E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAULINITA**



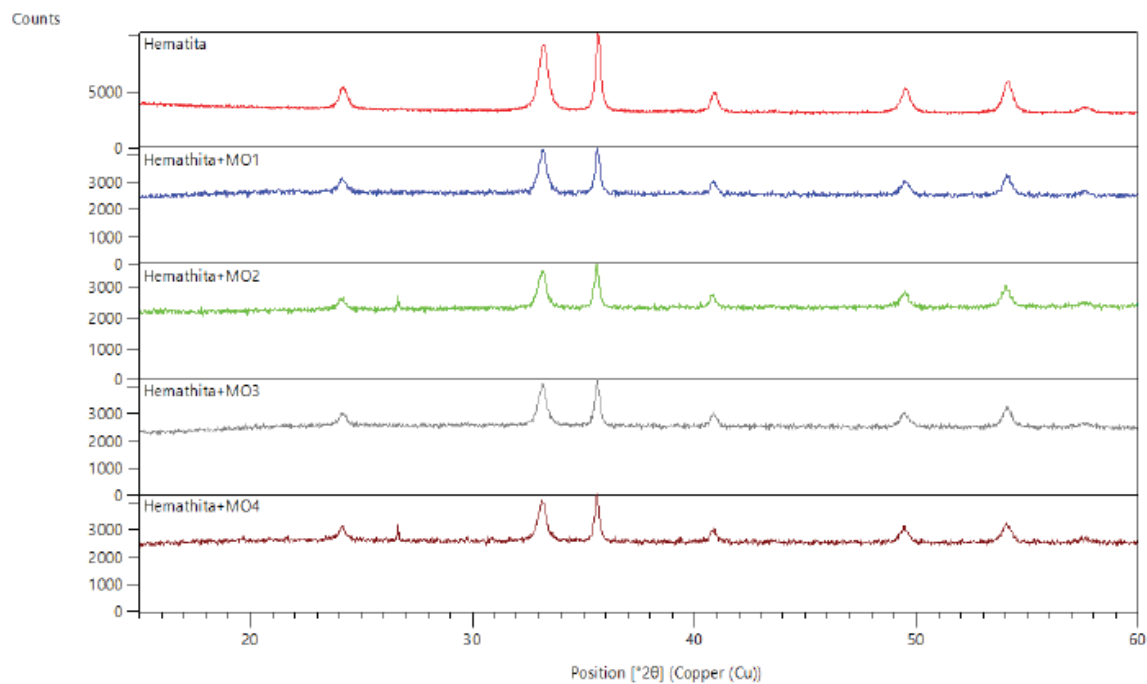
## ANEXO 1 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE CAULINITAS APÓS $K_2SO_4$



## ANEXO 2 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE GOETHITA APÓS $K_2SO_4$

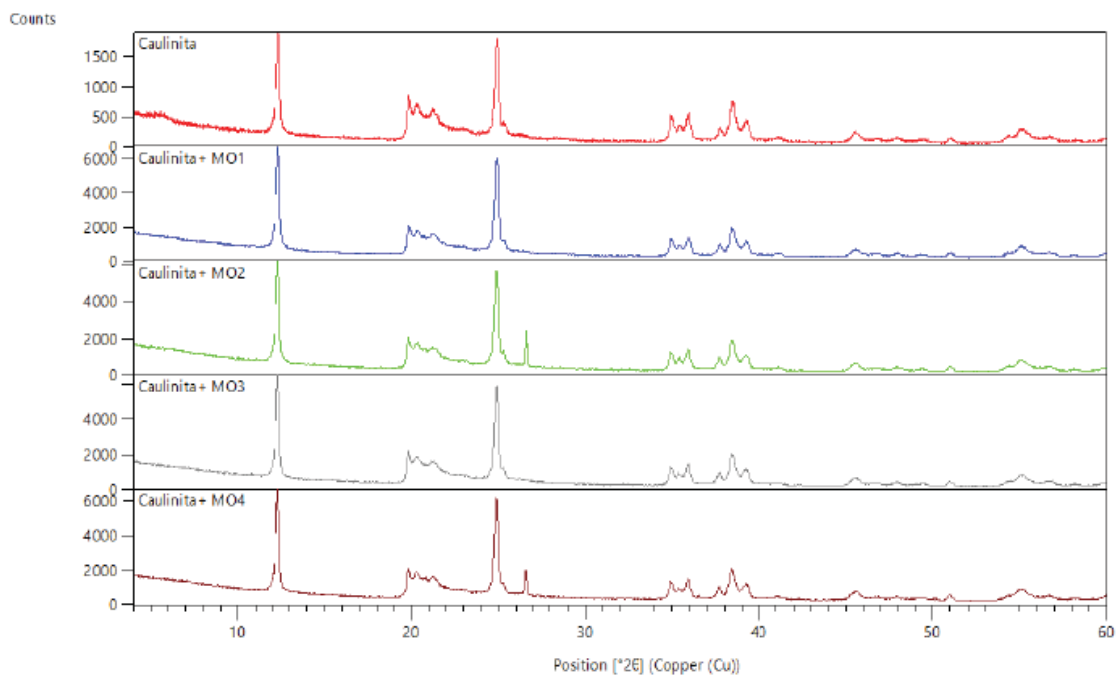


### ANEXO 3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE HEMATITA APÓS $K_2SO_4$

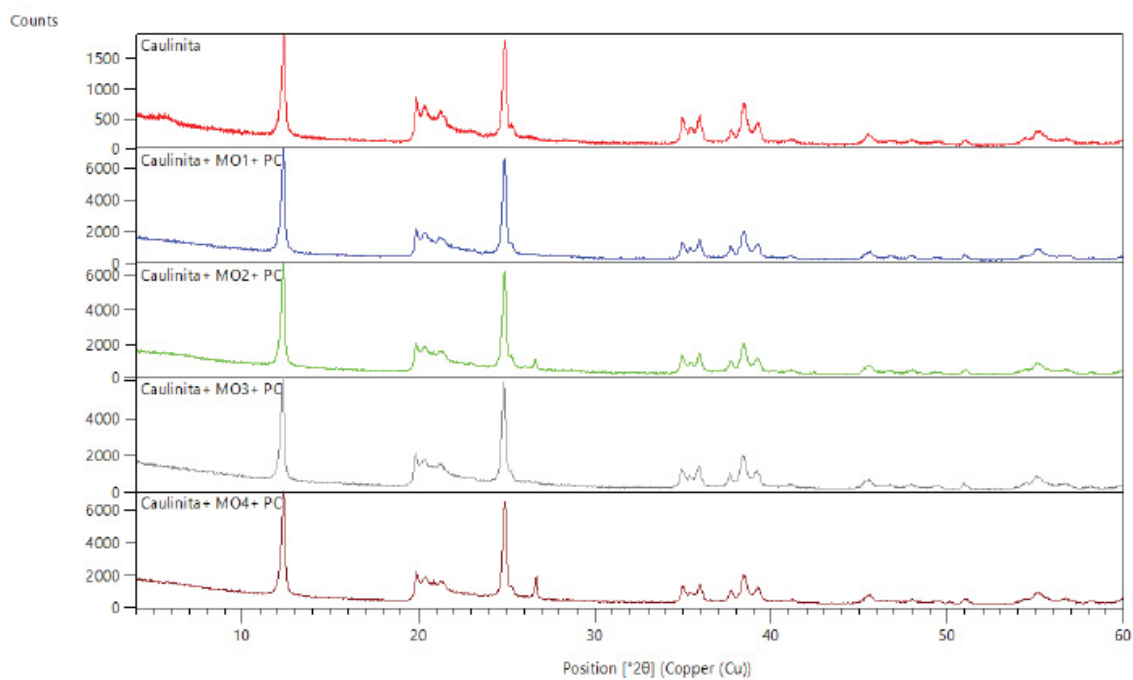




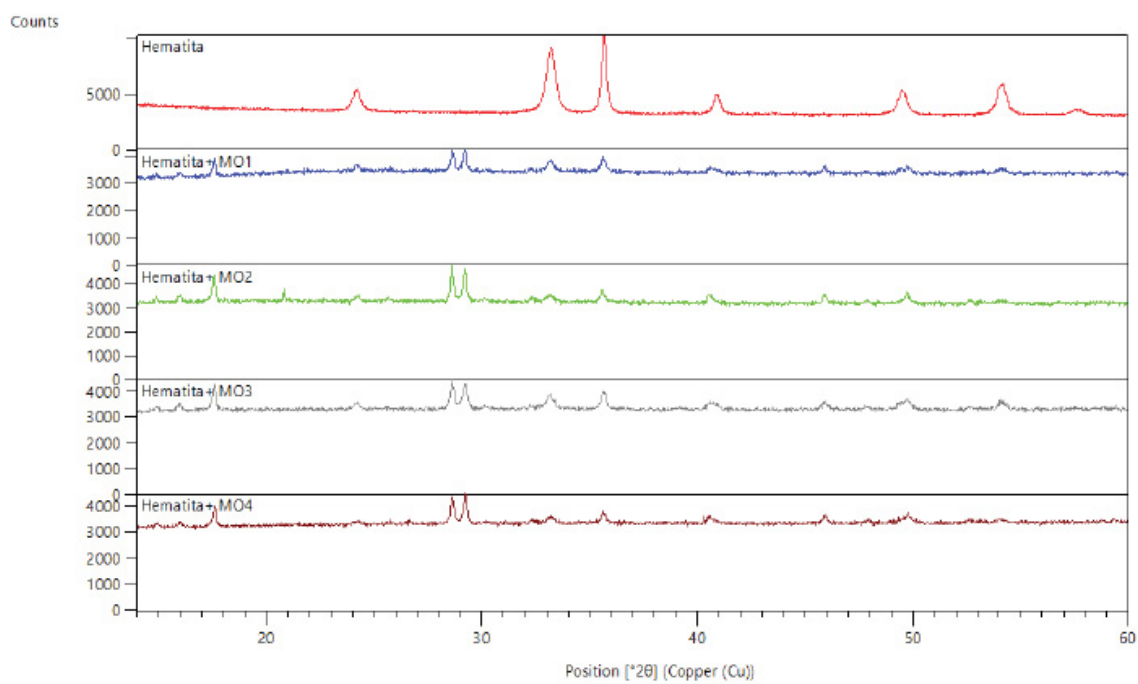
## ANEXO 4 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE CAULINITA APÓS NAOH



## ANEXO 5 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE CAULINITA COM PONTES DE CÁLCIO APÓS NAOH.



## ANEXO 6 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE HEMATITA APÓS DITIONITO



## ANEXO 7 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE GOETHITA APÓS DITIONITO

