

**Estudo de solos antropogênicos da Amazônia utilizando a  
espectroscopia Raman**

JENAINA RIBEIRO SOARES

MARÇO DE 2011

# **Estudo de solos antropogênicos da Amazônia utilizando a espectroscopia Raman**

JENAINA RIBEIRO SOARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos – Orientador  
Prof. Dr. Luiz Gustavo de O. L. Cançado – Co-orientador

MARÇO DE 2011

## Folha de aprovação

Aos meus pais, Clarindo e Edna.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que sempre estiveram ao meu lado durante mais esta etapa. De uma forma consciente ou não, contribuíram para a concretização deste trabalho. Dentre os inúmeros amigos e professores, é sempre injusto mencionar apenas alguns pelo nome. Procuro, aqui, registrar os meus mais profundos agradecimentos da melhor forma possível...

Ao professor Dr. Ado Jorio de Vasconcelos, que com sua experiência e caráter visionário inspira preciosas reflexões não apenas no domínio deste trabalho, mas que serão levadas para a vida toda;

Ao professor Dr. Luiz Gustavo Cançado, pelas valiosas discussões, sugestões, pelas amostras de DLC e pela ajuda de última hora;

Ao Inmetro, na pessoa do Dr. Carlos Alberto Achete, pelo apoio e pelas possibilidades oferecidas durante a visita realizada recentemente;

Ao INPA, na pessoa do Dr. Newton Falcão, que forneceu as amostras de carvão vegetal e Terras Pretas;

Ao pessoal do laboratório pela amizade, boa convivência e boa vontade para ajudar;

Aos professores do departamento, que passaram da forma mais clara possível os seus conhecimentos;

Aos amigos do departamento, ao pessoal das salas de mestrado, às meninas (Regiane, Ana Paula (não loira), Lídia, Ana Paula Loira, Sabrina, Jaque...), e também às amigas de Goiás (Cíntia, Rosane e Kelen). São pessoas valiosas na minha vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio na forma da bolsa de mestrado e à UFMG;

À minha família, especialmente aos meus pais, meu irmão e ao meu bem, que sempre me apoiaram na busca pelos meus sonhos, e cuja paciência e carinho superam as barreiras do tempo e do espaço.

*A felicidade aparece para aqueles que choram. Para aqueles que se machucam. Para aqueles que buscam e tentam sempre. E para aqueles que reconhecem a importância das pessoas que passam por suas vidas.*

Clarice Lispector

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 Mapeamento das principais variedades de solos no mundo [20].	4
Fig. 2.2 Fotografias de perfis de TPI ilustrando a presença de artefatos de cerâmica presentes nesses solos [7].	5
Fig. 2.3 Os quadrados cheios e vazios correspondem ao mapeamento dos sítios de Terra Preta conhecidos na Amazônia central. Os cinco quadrados cheios e numerados são os que foram estudados na referência [1].	7
Fig. 2.4 Distribuição e dimensões de alguns sítios de TPI. (a) área média dos sítios analisados. (b) profundidade desses sítios e (c) altura dos sítios com relação ao curso de água mais próximo. Adaptado de [21].	8
Fig. 2.5 Composição granulométrica de quatro sítios de TPI's coletadas a diferentes profundidades: (A) Fazenda Jiquitaia; (B) Sítio Atadeu; (C) Sítio Edimilson e (D) Sítio Itapiranga [30].	11
Fig. 2.6 Imagem de microscopia confocal de fluorescência de amostras de BC separadas de TPI's. As imagens indicam a presença de microorganismos vivos (em verde) na superfície do BC, sugerindo que o BC serve como habitat para os microorganismos, apesar da sua recalcitrância [34].	12
Fig. 2.7 Diferença na coloração entre dois perfis de solos amazônicos. O primeiro trata-se de um sítio de TPI. O segundo corresponde a um solo encontrado na região adjacente ao sítio de TPI.	14
Fig. 2.8 (a) Estrutura química aromática sugerida para o carbono presente nas TPI's e (b) explícita a estrutura porosa do carvão, um condicionador de absorção de água e nutrientes no solo. Adaptado de [1].	15
Fig. 2.9 Capacidade de Troca de Cátions (CTC) em termos do carbono presente em solos antropogênicos (TPI's) e solos adjacentes. DS (Dona Stella), ACU (Açutuba), LG (Lago Grande) e HAT (Hatahara) são sítios de TPI's estudados, no entorno de Manaus [4].	16
Fig. 2.10 Raízes crescendo em volta das partículas de BMC [45].	19
Fig. 3.1 Ilustração de um espectro Raman: espalhamento Rayleigh (elástico), Raman Stokes e anti-Stokes (inelásticos) [52].	22
Fig. 3.2 Diagrama de Feynman ilustrando uma transição Raman de primeira ordem (neste caso um fônon é criado).	27
Fig. 3.3 Conservação do momento linear para o espalhamento Raman Stokes (a) e anti-Stokes (b) [54], [56].	27
Fig. 3.4 Os quatro elétrons mais externos do carbono são capazes de se organizarem como ligações sp linear, sp <sup>2</sup> trigonal planar (hexagonal) e sp <sup>3</sup> tetraédricas. Os orbitais vazios são híbridos e cheios são orbitais p não híbridos.	29
Fig. 3.5 Imagem e estrutura de várias formas alotrópicas do carbono. (a) diamante [59], (b) grafite [59], (c) carbono amorfo ([60] e [59], respectivamente), (d) nanotubo ([61] e [62], respectivamente), (e) grafeno ([63] e [64], respectivamente) e (f) fullereno ([65] e [59], respectivamente).	30
Fig. 3.6 Ilustração do espalhamento Raman no grafite próximo do ponto K da zona de Brillouin: (a) banda G, dito "intravale" e (b) banda D, dito "intervale". As setas verdes correspondem às transições eletrônicas, as vermelhas são os vetores de onda dos fônons e a seta azul, o vetor de onda do defeito. Adaptado de [66].	31
Fig. 3.7 Espectros típicos de vários materiais de carbono, onde é possível identificar diferentes formas relativas dos picos das bandas D e G. Espectros obtidos com um laser de 514 nm.	32

Fig. 3.8: (a) Os parâmetros que governam as mudanças das bandas D e G dos espectros Raman, no modelo proposto por A. C. Ferrari et al e (b) Modelo de três estágios para interpretar espectros Raman no visível. Adaptado de [18] e [58].	33
Fig. 3.9 Diagrama com modelo explicativo das mudanças que ocorrem durante o tratamento térmico de materiais de carbono de estrutura grafitica, com temperaturas de tratamento térmico (HTT) entre 1100 e 3300 K [57].	34
Fig. 4.1 Esquema do espectrômetro utilizado neste trabalho.	36
Fig. 4.2 Diagrama de fases do carbono amorfo. Os cantos correspondem aos casos de diamante, grafite e hidrocarbonetos. Adaptado de [18].	39
Fig. 4.3 Imagem (a): fotografia mostrando o foco do laser sobre a amostra de TPI 2. (b): imagem da banda G exemplificando o mapeamento realizado em uma das regiões da amostra. (c): espectros dos pontos indicados. Os espectros semelhantes ao 1 não foram considerados nos ajustes.	41
Fig. 5.1 Espectro típico obtido de amostras de TPI, solo MG e carvão (ver legenda). Os picos das bandas D e G estão indicados.	43
Fig. 5.2. Exemplo do procedimento de ajuste usando dois picos em forma de Lorentzianas. Os parâmetros utilizados, como a área integrada das bandas D e G (AD e AG, respectivamente) são definidas.	44
Fig. 5.3 Espectros dos filmes de DLC em HTT's crescentes, de 1200°C à 2400°C.	45
Fig. 5.4 fG VS. FWHM(G): largura a meia altura do pico da banda G (FWHM(G)) e frequência do mesmo pico (fG).	46
Fig. 5.5 fD VS. FWHM(D): largura a meia altura do pico da banda D (FWHM(D)) e frequência da mesma banda (fD).	46
Fig. 5.6 fG VS. FWHM(G): posição e largura a meia altura da banda G para as amostras deste trabalho e de outras formas de carbono da referência [68].	48
Fig. 5.7 Variação da razão entre as intensidades dos picos das bandas D e G ( $I(D)/I(G)$ ) com o tamanho do cristalito $L_a$ . A transição entre os regimes de carbono amorfo e grafite nanocristalino está indicada [18].	49
Fig. 5.8 FWHM(G) VS. $L_a^{-1}$ : largura a meia altura do pico da banda G (FWHM(G)) e inverso do tamanho do cristalito ( $L_a^{-1}$ ).	50
Fig. 5.9 AD/AG VS. $[FWHM(G)]^{-1}$ : razão entre as áreas integradas dos picos das bandas D e G (AD/AG), e inverso da largura a meia altura do pico da banda G $[FWHM(G)]^{-1}$ , respectivamente.	51
Fig. 5.10 AD/AG VS. $[FWHM(G)]^{-1}$ : razão entre as áreas integradas dos picos das bandas D e G (AD/AG) e o inverso da largura a meia altura ( $[FWHM(G)]^{-1}$ ) para as amostras tratadas neste trabalho.	52
Fig. 5.11 na letra(a) encontra-se a aproximação de cristalito quadrado e em (b) está desenhada a célula primitiva utilizada para calcular a densidade $\rho$ .	54
Fig. 5.12 FWHM(G) VS. $L_a^{-1}$ : razão entre a largura a meia altura do pico da banda G (FWHM(G)) e o inverso do tamanho do cristalito ( $L_a^{-1}$ ), respectivamente, para dados de DLC medidos neste trabalho.	54
Fig. 5.13 AD/AG VS. $\delta$ : razão entre as áreas integradas dos picos das bandas D e G (AD/AG) e a densidade de borda (borda específica, $\delta$ ) de cada amostra analisada neste trabalho.	55
Fig. 6.1 Diagrama de fases do carbono amorfo, indicando possível posição ocupada pelas formas de carbono encontradas nas TPI's. Adaptado de [18].	57



Fig. 9.1 Diagrama de classificação de texturas dos solos. Por exemplo, quando se tem 10% de partículas de silte, 30% de argila e 60% de areia, o solo é classificado como franco argiloso arenoso (*sandy clay loam*, que é a textura atribuída à amostra de TPI 3) [31]..... 68

## SUMÁRIO

### RESUMO

### ABSTRACT

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TERRAS PRETAS DE ÍNDIOS DA AMAZÔNIA .....</b>	<b>3</b>
2.1	SOLOS ANTROPOGÊNICOS DA AMAZÔNIA.....	3
2.1.1	O que são as Terras Pretas de Índio (TPI's) da Amazônia.....	3
2.1.2	Origem das TPI's.....	5
2.1.3	Distribuição e extensão das TPI's .....	7
2.1.4	Características físicas e químicas das TPI's .....	9
2.1.5	O papel dos microorganismos nas TPI's .....	11
2.2	MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO (MOS) E <i>BLACK CARBON</i> NAS TPI'S .....	13
2.2.1	Matéria Orgânica do Solo (MOS) .....	13
2.2.2	<i>Black Carbon</i> (BC).....	16
2.3	TERRA PRETA DE ÍNDIOS: POSSÍVEL ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL .....	17
<b>3</b>	<b>O ESPALHAMENTO RAMAN.....</b>	<b>21</b>
3.1	INTRODUÇÃO.....	21
3.2	CONCEPÇÃO CLÁSSICA.....	22
3.3	CONCEPÇÃO QUÂNTICA .....	24
3.4	RAMAN EM MATERIAIS DE CARBONO.....	28
<b>4</b>	<b>DETALHES EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>35</b>
4.1	INSTRUMENTO UTILIZADO .....	35
4.2	ORIGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	36

4.2.1	Amostras de TPI's e carvões .....	38
4.2.2	Filmes de DLC .....	38
4.3	PROCEDIMENTOS DE COLETA DE DADOS .....	40
4.4	ASPECTOS FÍSICOS E QUÍMICOS – CIÊNCIA DOS SOLOS .....	41
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>43</b>
5.1	ESPECTRO RAMAN DAS TPI'S.....	43
5.2	PROPORÇÃO DE LIGAÇÕES: RAZÃO $SP^2/SP^3$ .....	47
5.3	ANALISE DO TAMANHO DE CRISTALITO ( $L_a$ ).....	48
5.4	O MODELO DE “BORDA ESPECÍFICA” ( $\delta$ ).....	53
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>61</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>66</b>
9.1	VARIÉDADES DE SOLOS E SUAS CARACTERÍSTICAS .....	66
9.2	DIAGRAMA DE CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA .....	68

## RESUMO

As Terras Pretas de Índios da Amazônia são solos extremamente produtivos encontrados no norte do Brasil. Estes solos fogem da realidade da maioria das regiões tropicais, profundamente prejudicadas pelas intensas chuvas e altas temperaturas. Estudos têm revelado grandes quantidades de *Black Carbon* (BC) e estruturas aromáticas policíclicas, que são relacionados à estabilidade da matéria orgânica do solo (MOS) e essenciais para a produtividade em longo prazo. Neste trabalho os espectros Raman das formas de carbono presentes em três diferentes amostras de Terras Pretas de Índios (TPI's) da Amazônia, assim como uma amostra de solo de Belo Horizonte - MG são analisados utilizando um laser de He-Ne de 632,8 nm (1,96 eV). Os espectros de carvões produzidos a partir de espécies vegetais típicas do entorno de Manaus-AM a uma temperatura de 600°C, assim como filmes de Diamondlike Carbon (DLC) que passaram por diferentes temperaturas de tratamento térmico são analisados e comparados com aqueles das TPI's. O modo induzido por defeito (banda D  $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$ ) e o modo de estiramento tangencial (banda G  $\approx 1580\text{ cm}^{-1}$ ) são observados e as análises das formas das bandas mostram diferentes fases para diferentes amostras de TPI's, permitindo distinguir as mesmas do carvão produzido sob condições controladas em laboratório. As quantidades de hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  e a presença de cadeias policíclicas distorcidas determinam a assinatura espectroscópica.

## ABSTRACT

The Terras Pretas de Índios da Amazônia are very productive soils found in northern Brazil. These soils are fleeing from the reality of tropical regions, deeply affected by heavy rains and high temperatures. Studies have shown higher amounts of black carbon and polycyclic aromatic structures which are related to the stability of the soil organic matter (SOM) and essential to the long-term productivity of the soils. In this work the Raman spectra of carbon forms present in three different *Terras Pretas de Índios (TPI's) da Amazônia* samples and a soil sample from Belo Horizonte - MG are analyzed using a 632,8 nm (1.96 eV) laser. The spectra of charcoal produced from Manaus –AM typical plant species at a temperature of 600°C, as well as Diamondlike Carbon (DLC) thin films that went through different thermal treatment temperatures are analyzed and compared with those of the TPI's. The defect induced mode (D band  $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) and the tangential stretching mode (G band  $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) are observed and the analysis of the band shapes shows different phases for the TPI's samples, allowing their distinction from charcoal samples produced under controlled laboratory conditions. The amount of  $\text{sp}^2$  and  $\text{sp}^3$  hybridizations and the presence of polycyclic and distorted chains determine the spectroscopic signature.

## 1 INTRODUÇÃO

As Terras Pretas de Índios (TPI's) são solos extremamente férteis encontrados no norte do Brasil, em manchas com um tamanho médio de 20 ha [1]. A origem desse material pode ser antropogênica [2], das civilizações Pré-Colombianas, em um processo continuado de acúmulo e queima de material orgânico, não se sabe se de forma intencional ou como produto natural da ocupação humana dessas áreas. Ao contrário dos solos encontrados em regiões adjacentes, apresentando tipicamente baixa retenção de nutrientes devido às fortes chuvas, altas temperaturas e umidade, que geralmente aceleram o processo de degradação da matéria orgânica do solo (MOS), as TPI's apresentam alta estabilidade e persistência [3], [4], [5] mantendo sua fertilidade mesmo depois de vários anos.

Estudos realizados utilizando a Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  RMN) comparando a MOS das TPI's com aquela encontrada em solos adjacentes têm revelado altos níveis de estruturas aromáticas, e o processo de queima (carbonização) da matéria orgânica é responsável pela formação de tais estruturas [6], [7]. A grande quantidade de *Black Carbon* (BC) (70 vezes superior aos solos adjacentes) [8] é associada à estabilidade da MOS. Tal estabilidade é fundamental para a manutenção da produtividade em longo prazo, e para a melhoria da capacidade de troca de cátions (CTC) [4], que é essencial para aumentar a capacidade de retenção de nutrientes dos solos altamente lixiviados das regiões tropicais.

A reprodução artificial das características dos solos antropogênicos da Amazônia tem sido o objetivo de muitos estudos que vêm gerando progressos na melhoria da qualidade dos solos [9], [10], [3]. O modelo de queima sob condições controladas de matéria orgânica (MO) tem sido visto como uma perspectiva bastante promissora para o estoque de carbono proveniente da atmosfera, reduzindo o impacto das atividades humanas no meio ambiente devido ao Efeito Estufa [11], [12]. Entretanto, o conhecimento sobre como esses solos foram produzidos foi perdido [1]. Informações estruturais são necessárias para revelar a origem desse material e para explicar a sua superioridade em termos de fertilidade (TPI's apresentam CTC superior aos solos adjacentes (o dobro) que contêm a mesma quantidade de carbono [4]).

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e tem sido largamente utilizada para caracterizar materiais de carbono na física da matéria condensada e ciência dos materiais (nanotubos [13], [14], grafeno [15], grafite [16], [17], [15] e carbono amorfo [18]). Este trabalho examina as formas de carbono presentes em amostras de TPI's, amostras de carvão produzidas a partir de diferentes fontes vegetais típicas da Amazônia e também de *Diamondlike Carbon* (DLC). A partir da análise Raman das amostras de TPI e dos carvões tem-se um indicador de fertilidade e de produtividade relativa. Estudos nessa direção são necessários para propor diretrizes para as tentativas de reproduzir a alta produtividade dos solos antropogênicos da Amazônia e então para o desenvolvimento de práticas agrícolas sustentáveis.

## 2 TERRAS PRETAS DE ÍNDIOS DA AMAZÔNIA

### 2.1 SOLOS ANTROPOGÊNICOS DA AMAZÔNIA

#### 2.1.1 O que são as Terras Pretas de Índio (TPI's) da Amazônia

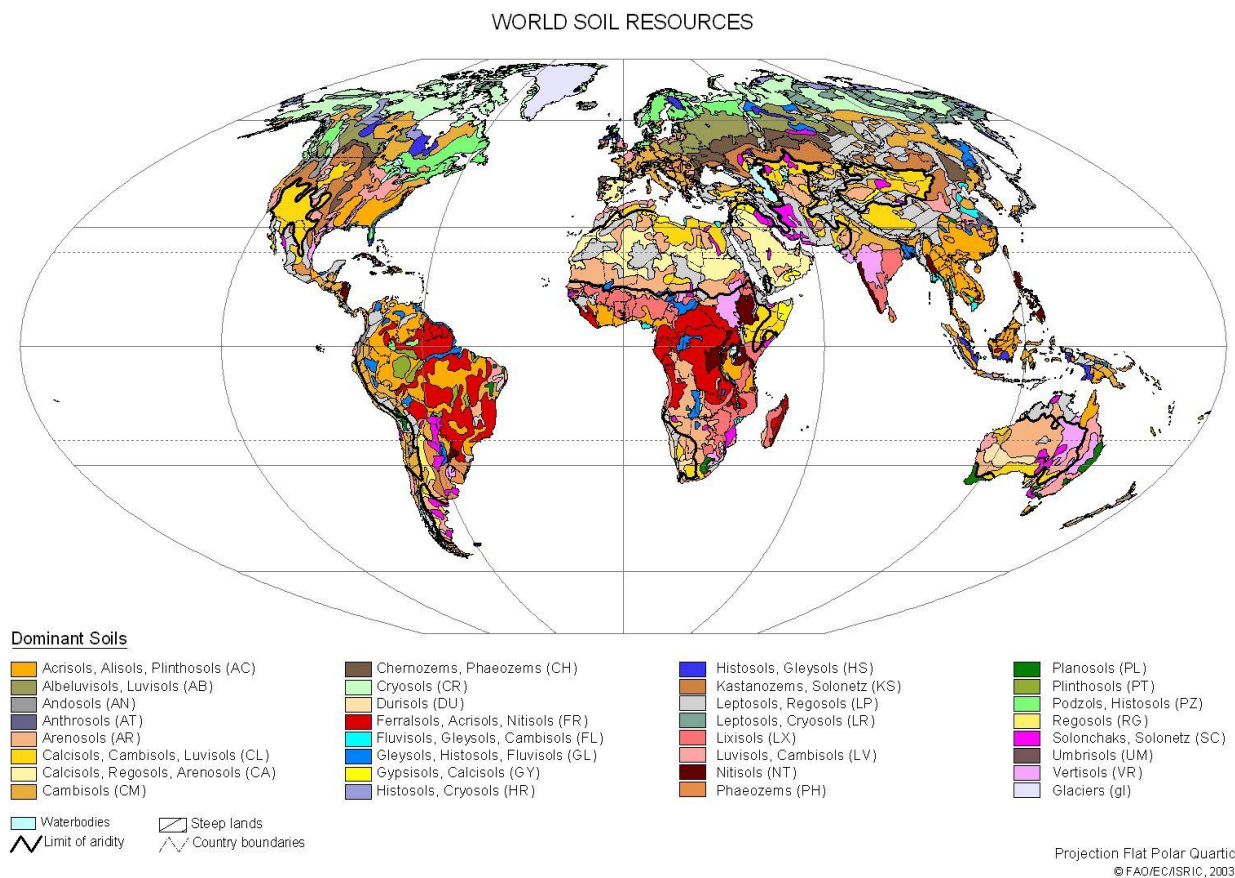
O ambiente Amazônico é muitas vezes visto como composto por uma paisagem dominada por alta pluviosidade e elevadas temperaturas, com a presença de florestas densas onde os solos são ácidos e pobres em nutrientes. Na Fig. 2.1 é possível notar que os solos dominantes nas regiões tropicais são os Ferralsols (solos profundamente intemperizados, com um subsolo quimicamente pobre) e Acrisols (solos com acumulação subsuperficial de argila de atividade baixa e baixa saturação por bases)<sup>1</sup>. Na região entre os trópicos estima-se que vivem  $\frac{3}{4}$  da população mundial, com uma taxa de crescimento de 1,4% ao ano. Desses mais de 4 bilhões de pessoas, 790 milhões não tem o suficiente para comer [1]. Nessa perspectiva, para promover o aumento na produção de comida de forma barata e acessível para os países mais pobres, é extremamente necessário desenvolver pesquisa no sentido de propor práticas sustentáveis de produção para uma população crescente. Contudo solos apresentando estas características configuram em um verdadeiro impasse para a implantação de práticas agrícolas sustentáveis nessa região. Porém a realidade é que a Amazônia apresenta uma profusão de possibilidades em termos de vegetação, condições climáticas e de propriedades dos solos, compondo um panorama extremamente complexo [19].

As Terras Pretas de Índio (TPI's) (conhecidas também como Terra Preta Arqueológica (TPA), ou simplesmente Terra Preta (TP)) são solos de uma fertilidade notoriamente superior à grande maioria dos solos típicos da região Amazônica. Encontrados em diversas regiões da Amazônia, são solos que sofreram atividade humana pré-histórica intensa na forma de intensos acúmulos de resíduos que modificaram significativamente as suas propriedades [20]. Os locais onde ocorrem as TPI's são sítios arqueológicos que representam parte da herança cultural brasileira [21].

---

<sup>1</sup> Uma lista completa dos solos (assim como suas principais características) representados na Fig. 2.1 pode ser vista na Tab. 9-1 dos anexos





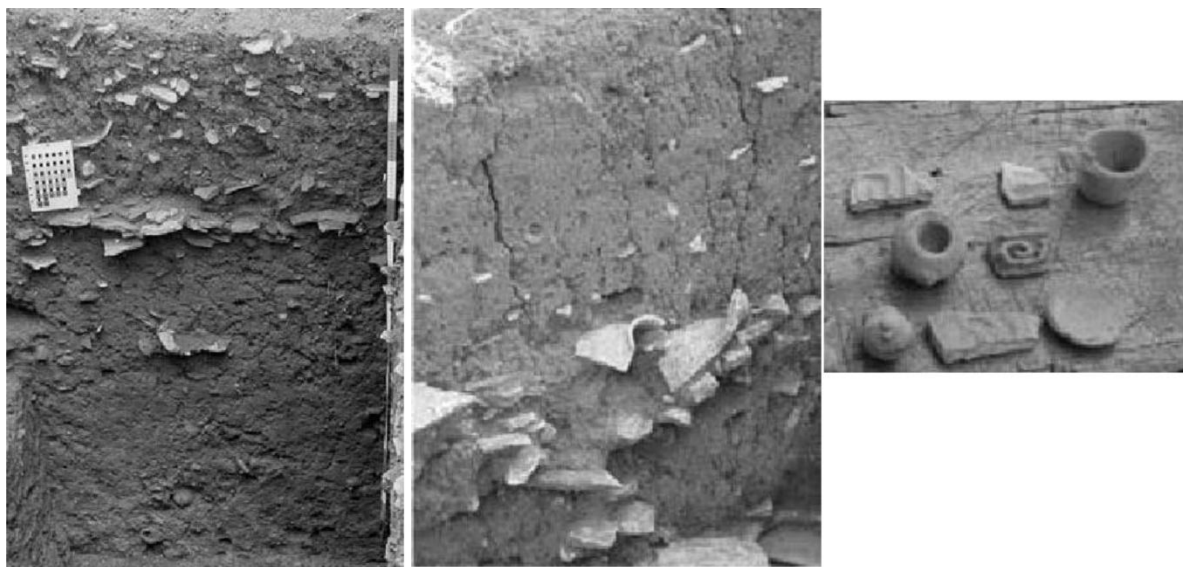
**Fig. 2.1** Mapeamento das principais variedades de solos no mundo [20].

As regiões onde atualmente se encontram as TPI's eram áreas ocupadas por populações indígenas pré-colombianas, sendo os sítios formados a partir de intenso processo de acúmulo de restos de animais (ossos, gordura, sangue, fezes, restos de peixes e etc), vegetais (folhas de palmeiras, sementes, cascas de mandioca, etc) e de processos de queima com acúmulo de cinzas [22]. Os sítios de TPI são marcados pela presença constante de potes de barro, fragmentos líticos e uma grande quantidade de cerâmicas (veja a Fig. 2.2). A essa formação atribui-se os altos índices de P, Ca, Mg, Zn, Mn e C disponíveis nesses sítios extremamente férteis.

Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, as TPI's são classificadas como “horizonte A antrópico” [23] e definidas como [22]:

*“Horizonte formado ou modificado pelo uso contínuo do solo, pelo homem, como lugar de resistência ou cultivo, por períodos prolongados, com adições de material orgânico em*

*mistura ou não com material mineral, ocorrendo, às vezes, fragmentos de cerâmica e restos de ossos e conchas. Este tipo de horizonte se assemelha aos horizontes A chernozêmico ou A húmico, já que a saturação por bases é variável, e, geralmente, difere destes por apresentar teor de  $P_2O_5$  solúvel em ácido cítrico mais elevado que na parte inferior do solum, em geral superior a 250 mg/ kg de solo. Por sua elevada fertilidade, são procurados por populações ribeirinhas para o cultivo da agricultura de subsistência como mandioca, banana, milho, mamão, etc.”.*



**Fig. 2.2** Fotografias de perfis de TPI ilustrando a presença de artefatos de cerâmica presentes nesses solos [7].

### 2.1.2 Origem das TPI's

Os processos de formação e de origem das TPI's foram objeto de várias hipóteses. Durante o século XX predominou a idéia de que esses solos possuíam uma origem geológica relacionada à antigos acúmulos de matéria orgânica em vales, cinzas vulcânicas, ou sedimentos antigos depositados em fundos de rios.

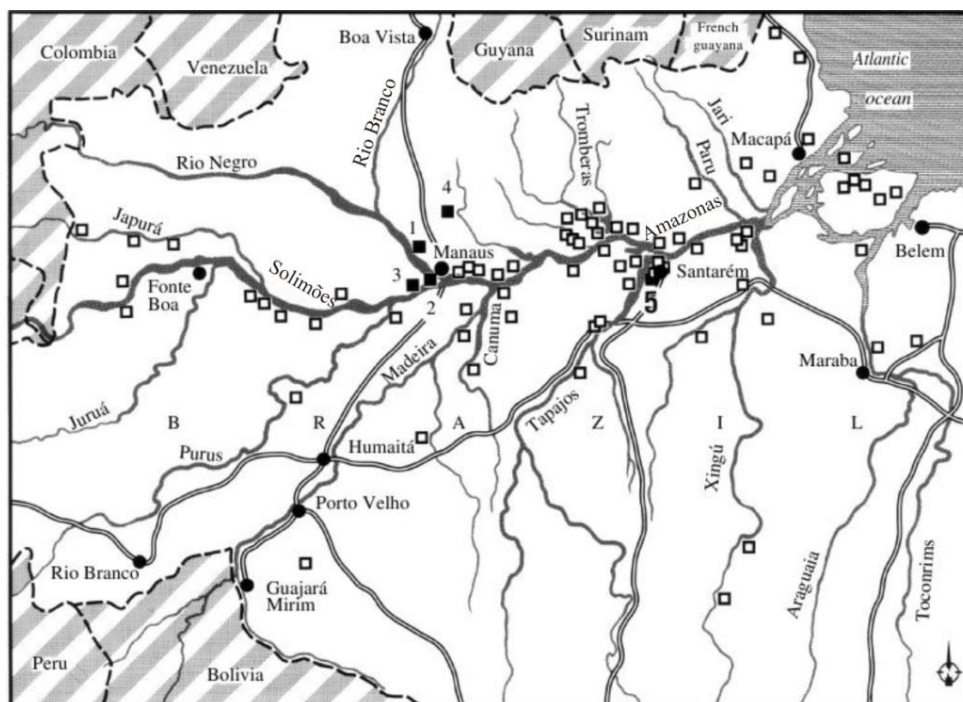
Os primeiros relatos de que se tem notícia sobre a existência das TPI's datam de 1870, nos estudos promovidos pelo geólogo Charles Hartt na região do Tapajós, incluindo escavações no sítio da Taperinha [24], onde foi relatada a existência desses “solos negros”. Segundo ele, as TPI's seriam regiões ocupadas por populações indígenas no passado. Foi também o primeiro a

reportar a utilização desses solos pelas comunidades indígenas atuais. O geólogo C. Barrington Brown, estudando solos similares na Guyana, em uma publicação de 1876, afirmou que sem dúvida os solos eram artificiais [21]. Em 1903, Friedrich Katzer publica seus estudos geológicos de 1890 sobre a região Amazônica e relata a alta produtividade dos solos de TPI's, também relacionando a presença de potes e cerâmicas ao refugio de civilizações indígenas do passado [24]. O início do século XX não apresenta grandes avanços nos estudos dos solos antropogênicos amazônicos, sendo marcado apenas pela publicação de uma versão em português do livro de Katzer. Apesar da ascensão da exploração da borracha na década de 30, não foram realizados maiores estudos mesmo existindo relatos de que as seringueiras apresentavam produtividade superior quando em solos de TPI's (Wim Sombroek, comunicação pessoal, 2002 [21]). J. B. Faria, em 1946 [21], propôs que os solos eram férteis antes mesmo da chegada das populações indígenas, devido à origem geológica do mesmo, que seria proveniente de sedimentos acumulados no fundo de antigos lagos e por rochas vulcânicas. Em 1949, P. Gourou [25], analisando as teorias de até então concluiu que a origem dos solos devia ser arqueológica. Nas décadas seguintes, vários estudos pedológicos foram desenvolvidos mapeando a região da bacia amazônica, suportando ainda mais a teoria antropogênica [24].

Na última década do século XX e início do XXI, a origem antropogênica das TPI's, atribuída ao acúmulo de dejetos e pelo manejo dos solos pelas populações pré-colombianas tem tido cada vez mais aceitação. Porém, ainda é objeto de especulação o fato das TPI's terem sido geradas de forma intencional ou não pelas populações indígenas antigas, ou seja, se eles possuíam consciência de estar promovendo a melhoria do solo para posterior cultivo ou se os mesmos surgiram como um produto natural da ocupação humana daquelas regiões [1], [7]. De maior interesse ainda é desvendar os mecanismos que conduziram esses solos a apresentar tamanha estabilidade e retenção de nutrientes. Esta motivação vem direcionando a pesquisa no sentido de estudar este material em nível molecular, uma vez que as TPI's apresentam altos teores de resíduos carbonizados que tem sido relacionados à fertilidade desses solos e sua persistência durante séculos [1], [26].

### 2.1.3 Distribuição e extensão das TPI's

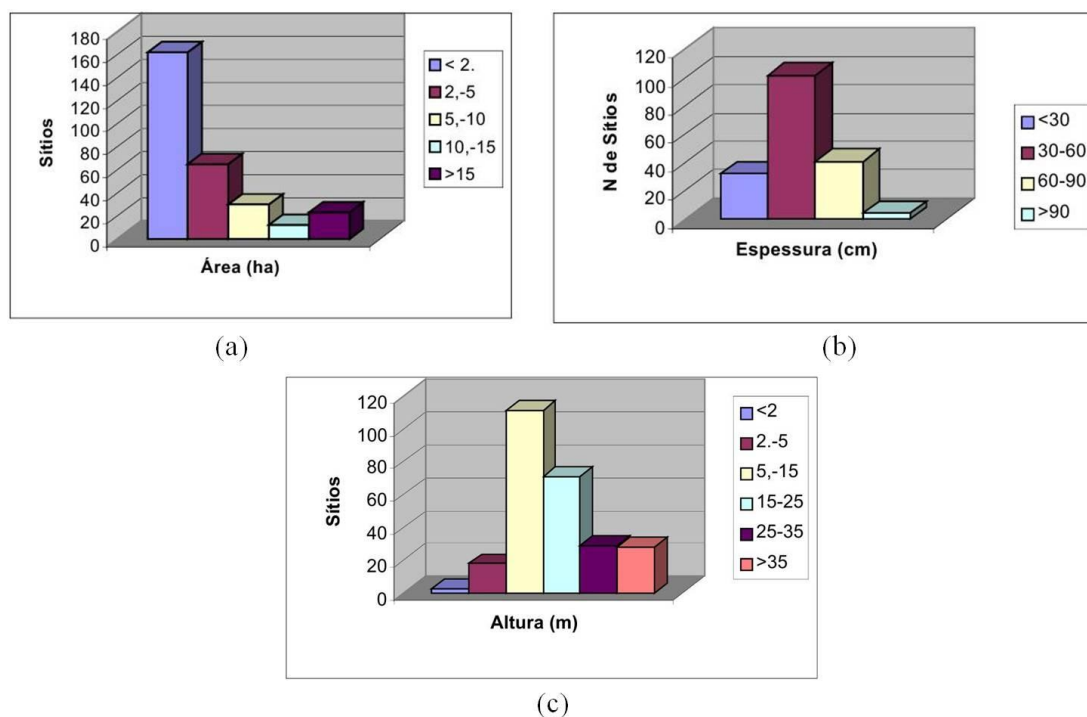
As TPI's são encontradas na forma de manchas irregulares de dimensões variáveis em diversas regiões da Amazônia. A localização desses sítios, porém, provavelmente está relacionada a ambientes mais propícios à ocupação humana, como nas proximidades de cursos d'água, terraços elevados paralelos aos rios e mesmo em solos de terra firme, regiões estas onde as populações indígenas poderiam ter acesso a abundância de recursos naturais para a subsistência, controle das vias de acesso (veja a Fig. 2.3) e visibilidade defensiva. Porém deve-se levar em conta o fato de que os levantamentos dos sítios arqueológicos geralmente é feito levando em consideração o conhecimento da população local devido às dificuldades de acesso típicas da Região Amazônica, e é normal que se tenha maior conhecimento das regiões no entorno dos rios, não ultrapassando muito esses limites [25].



**Fig. 2.3** Os quadrados cheios e vazios correspondem ao mapeamento dos sítios de Terra Preta conhecidos na Amazônia central. Os cinco quadrados cheios e numerados são os que foram estudados na referência [1].

As TPI's apresentam-se em manchas com extensão média de 20 ha [1], apesar de outros estudos apontarem tamanhos menores como sendo os dominantes [21] (veja a Fig. 2.4 (a)).

Porém, numerosos sítios com extensão superior a 100 ha podem ser encontrados nas redondezas de Santarém, Presidente Figueiredo e Manaus (Fig. 2.3), indicando grandes assentamentos indígenas nessas regiões. Os sítios chegam a apresentar profundidades superiores a 2m [2], porém valores comuns se encontram entre 30 e 60 cm (Fig. 2.4 (b)).



**Fig. 2.4** Distribuição e dimensões de alguns sítios de TPI. (a) área média dos sítios analisados. (b) profundidade desses sítios e (c) altura dos sítios com relação ao curso de água mais próximo. Adaptado de [21].

A altura em que os sítios de TPI's são encontrados com relação ao curso de água mais próximo, isto é, entre a diferença entre suas cotas ou altitudes, varia tipicamente entre 5 e 15 m, ou seja, em regiões de “terra firme” [21] (veja a Fig. 2.4 (c)), mais propícias à ocupação.

A distribuição das TPIs é considerada vasta na Amazônia brasileira, sendo encontrados também sítios no Equador, Colômbia, Peru, Venezuela. W. Sombroek estimou que essa variedade de solo cubrisse de 0,1 a 0,3% (ou 6 a 18 mil km<sup>2</sup>) da Bacia Amazônica [27]. Estimativas recentes propostas em uma entrevista cedida por Willian I. Woods para a revista *Science* já elevam esse valor para 10% (cerca de 600.000 km<sup>2</sup>), uma área do tamanho da França [28]. Estas estimativas podem ser superadas em grandes quantidades com o avanço recente das pesquisas na Amazônia.

#### 2.1.4 Características físicas e químicas das TPI's

As características físicas e químicas das TPI's conferem a esses solos notável superioridade, e evidenciar as principais diferenças observadas com relação aos solos circunvizinhos poucos produtivos é o objetivo desta seção. Podemos citar, principalmente:

- Possuem altos teores de Matéria Orgânica do Solo (MOS, ou simplesmente MO) [29]: em média o triplo do valor observado no solo infértil que o rodeia [1]. A MO receberá atenção especial no próximo tópico deste trabalho;
- Textura e mineralogia: Muito similar aos solos adjacentes, evidenciando pouca influência do calor [30].
- Apresenta alta concentração de nutrientes, como P, K, Ca, e Mg, cujas possíveis fontes são [1]:
  - Excrementos de seres vivos (P e N);
  - Restos de ossos de mamíferos e peixes (P e Ca)
  - Resíduos de combustão incompleta (Ca, Mg, K, P e carvão);
  - Biomassa de plantas aquáticas

A presença intensa desses nutrientes é rotineiramente considerada na Antropologia como indícios de ocupação humana, uma vez que a acumulação natural desses elementos não é possível tendo-se em vista que apenas C e N podem ser sintetizados *in situ* através dos processos de fotossíntese e fixação biológica do N, respectivamente [1].

Na Tab. 2-1 tem-se a comparação entre os atributos químicos de alguns solos. Em destaque existe o Latossolo Amarelo (LA, uma variedade dos Ferralsols) típico da região amazônica e um solo antropogênico (LATPI). Comparando as quantidades de MO, K, P e cátions (Ca, Mg e Zn) observa-se que quantidades extremamente superiores estão presentes nas TPI's, e que a quantidade de Al, geralmente tóxico para as plantas, é menor nas TPI's. O pH desses solos antropogênicos também é superior, sendo portanto menos ácidos que os solos adjacentes.

**Tab. 2-1 Alguns solos e seus respectivos atributos químicos [30]**

Solo	M.O	pH	K	P	Ca	Mg	Al	Zn
	g kg <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O	mg kg <sup>-1</sup>		Cmolc kg <sup>-1</sup>			
LA(a) <sup>1</sup>	27,0	4,2	0,06	2	0,12	0,02	1,8	0,6
LA(d) <sup>2</sup>	19,0	5,3	0,27	6	2,13	0,8	0,6	1,2
AVA(a) <sup>3</sup>	18,3	4,2	0,04	2	0,13	0,03	0,8	6,3
GHT <sup>4</sup>	18,9	6,0	0,27	135	7,63	2,3	0,2	18,0
Pli <sup>5</sup>	17,5	4,7	0,06	0,75	0,13	0,03	3,90	9,2
LATPI <sup>6</sup>	71,4	5,5	0,17	285,8	9,38	1,30	0,05	292

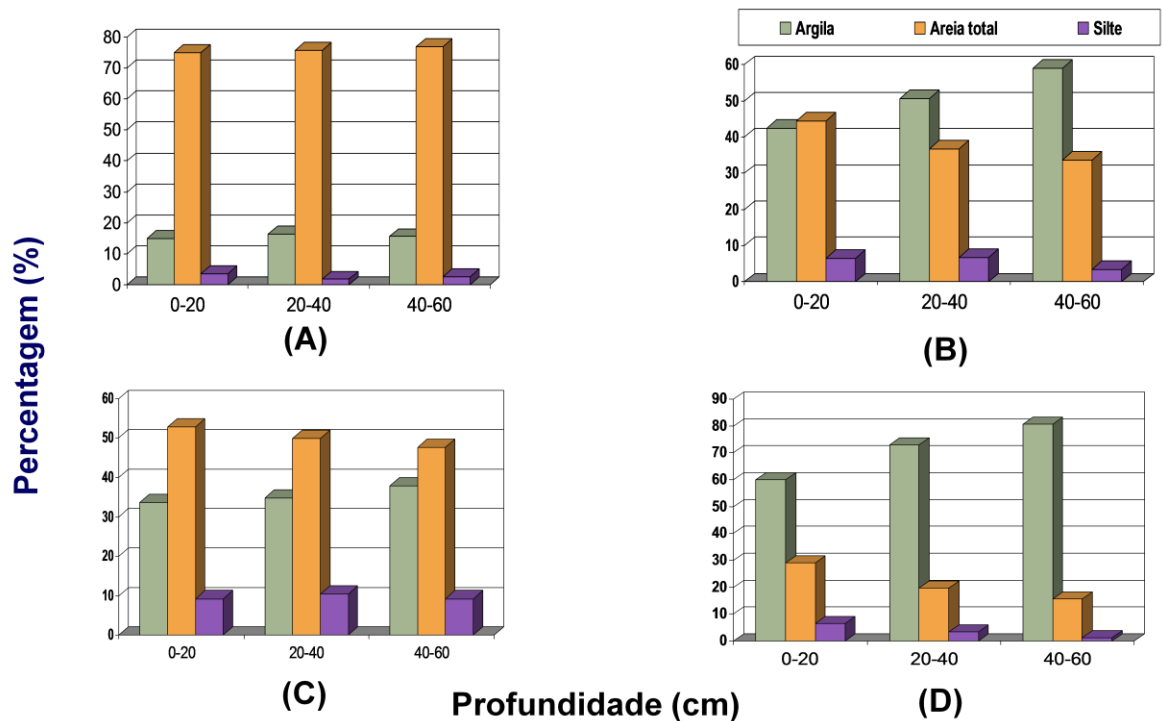
- (1) Latossolo Amarelo antes da queimada,  
(2) Latossolo Amarelo após a queimada,  
(3) Argissolo Vermelho Amarelo antes da queimada,  
(4) Gleissolo,  
(5) Plintossolo,  
(6) Latossolo Amarelo com A antrópico (TPI)<sup>2</sup>.

No aspecto físico, um parâmetro importante para a agricultura é a granulometria do solo. A composição granulométrica ou textura analisa as proporções relativas entre as partículas de diferentes grupos, que são classificadas de acordo com o seu tamanho. Na Tab. 2-2 existem as frações (grupos de partículas) do solo e seus respectivos diâmetros de partículas. De acordo com a proporção entre as partículas de diferentes tamanhos, os solos recebem várias classificações, como pode ser visto no diagrama de classificação textural dos solos (Fig. 9.1 dos anexos). A composição granulométrica é um fator determinante para a capacidade do solo de reter nutrientes e armazenar água. Dadas diferentes proporções entre essas frações, existe uma distribuição de poros e isso influi diretamente nas propriedades de condução de água e gases e a troca com a atmosfera e plantas. É ainda fator determinante para se analisar a resistência que o solo apresenta à penetração de raízes e norteia as estratégias de movimentação mecânica do solo. A Fig. 2.5 apresenta um exemplo de estudo granulométrico em solos de TPI's, que não apresentam diferenças significativas com relação aos solos adjacentes [30].

**Tab. 2-2 Frações do solo e respectivo diâmetro das partículas [31].**

Fração do solo	Argila	Limo (silte)	Areia
Diâmetro $\phi$ (mm)	$\phi < 0,002$	$0,002 < \phi < 0,05$	$\phi > 0,05$

<sup>2</sup> Ver denominação específica dos solos e suas correspondentes características na Tab. 9-1 dos anexos.



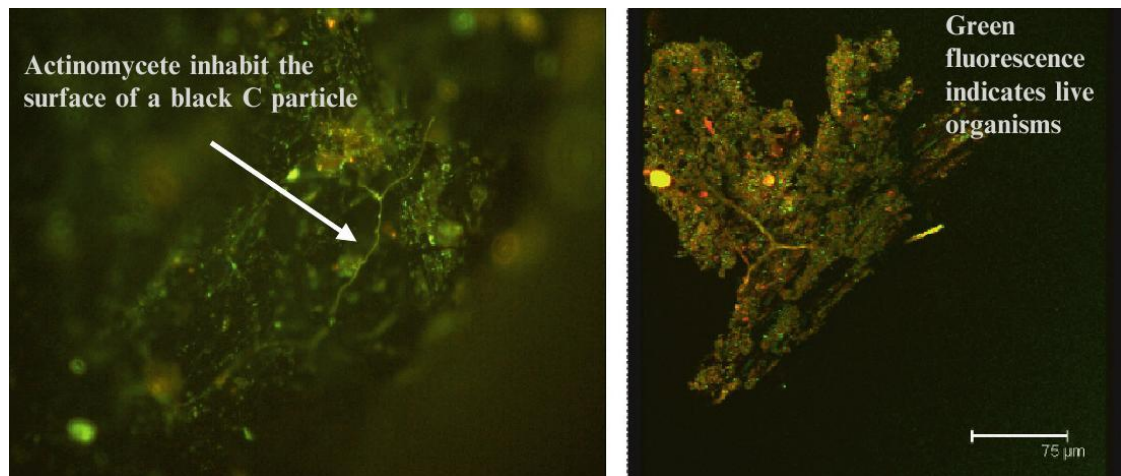
**Fig. 2.5** Composição granulométrica de quatro sítios de TPI's coletadas a diferentes profundidades: (A) Fazenda Jiquitaia; (B) Sítio Atadeu; (C) Sítio Edimilson e (D) Sítio Itapiranga [30].

### 2.1.5 O papel dos microorganismos nas TPI's

Apesar de indícios de que os acréscimos de carbono no solo modificarem consideravelmente a comunidade microbológica [32], [33], pouco se sabe sobre este processo complexo [24]. Estudos em solos de florestas temperadas indicam que a taxa de crescimento da comunidade de bactérias é superior em camadas do solo onde está presente o carvão, comparando com a camada inferior onde o mesmo não está presente [32]. Também em análises iniciais de amostras de TPI's é possível notar uma presença superior de colônias de bactérias comparando com os solos adjacentes [34]. A variedade da população de microorganismos, o tamanho da mesma, assim como sua atividade, podem ser influenciadas pela quantidade e pelo tipo de carbono presente ou adicionado ao solo, sendo que os mesmos são capazes também de mudar as propriedades desse carbono [9]. Os microorganismos promovem a oxidação parcial de estruturas do carbono, melhorando o mecanismo de troca de cátions do solo e assim promovendo uma



melhor retenção de nutrientes. Porém, este efeito é difícil de determinar, dado a grande persistência das formas de carbono ao ataque de microorganismos. O carvão parece gerar um ambiente propício para a habitação de uma comunidade diversificada e numerosa de microorganismos [1], [9]. Bactérias do gênero *Rhizobium*, que vivem em uma relação de simbiose com as raízes de plantas leguminosas e promovem a redução do nitrogênio atmosférico (fixação do  $N_2$ , relativamente inerte) à formas orgânicas aproveitáveis pelas plantas, acabam tendo seu desenvolvimento facilitado. Sabe-se que níveis ótimos de fixação do  $N_2$  ocorrem em ambientes onde a concentração de Ca, P e micronutrientes (Zn, Mn, Mo, por exemplo) é elevada, sendo esta a situação dos sítios de TPI's [9].



**Fig. 2.6** Imagem de microscopia confocal de fluorescência de amostras de BC separadas de TPI's. As imagens indicam a presença de microorganismos vivos (em verde) na superfície do BC, sugerindo que o BC serve como habitat para os microorganismos, apesar da sua recalcitrância [34].

A persistência do carbono nas TPI's acaba por modificar profundamente suas características físicas, químicas e, logicamente, a comunidade microbiológica destes solos. Dada a variedade de formas de deposição de MO e às condições específicas de cada sítio (distribuição, idade e extensão), os solos compõem um ecossistema extremamente complexo, exigindo o desenvolvimento de métodos de análise microbiológica. Para se ter idéia, o método tradicional utilizado em microbiologia do solo para identificar microorganismos compreende técnicas de cultura que correspondem à identificação de apenas 0,1% das bactérias observadas no microscópio de fluorescência [35] (veja a Fig. 2.6). Métodos utilizando a extração direta de DNA

e posterior análise genética tem aumentado muito a compreensão, mas no caso das TPI's os estudos estão em um estágio inicial [34].

## 2.2 MATÉRIA ORGANICA DO SOLO (MOS) E *BLACK CARBON* NAS TPI'S

### 2.2.1 Matéria Orgânica do Solo (MOS)

A matéria orgânica do solo (MOS), compondo uma pequena parcela da massa dos solos (entre 1 e 5% [36]), viabiliza os inúmeros processos químicos, físicos e biológicos dos ecossistemas terrestres. A MOS corresponde à totalidade do carbono orgânico presente no solo em suas mais diversas formas, desde matéria vegetal em diferentes graus de decomposição, até mesmo aos materiais carbonizados, adicionando-se ainda a biomassa microbiana [23].

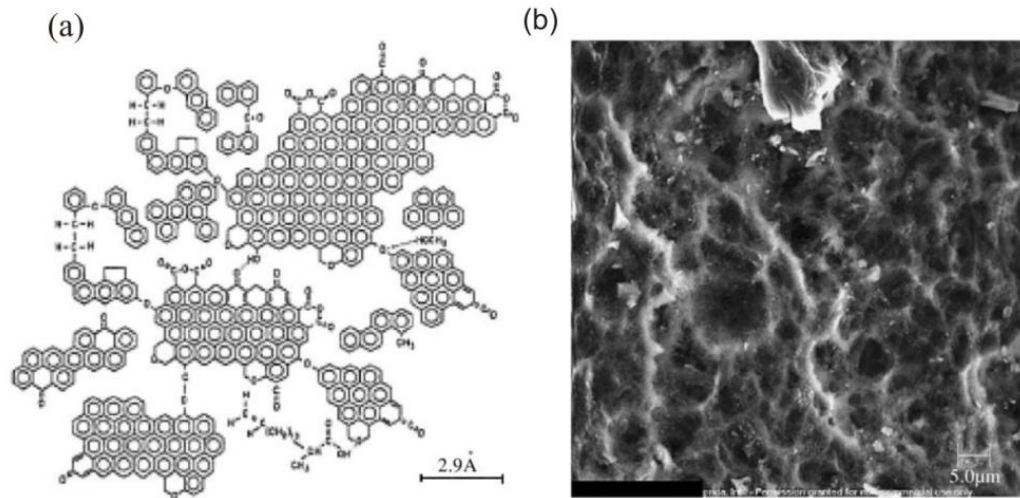
Os solos amazônicos são caracterizados principalmente pela baixa quantidade de matéria orgânica. As altas temperaturas e umidade promovem condições ideais para que a matéria orgânica se decomponha rapidamente. As fortes chuvas existentes na região ainda geram a lixiviação dos nutrientes. Estes processos acabam impedindo sua incorporação no solo e gerando a consequente baixa quantidade de nutrientes disponíveis no solo para as plantas [21]. Já os solos de TPI's apresentam uma realidade diferente, sendo que sua coloração mais escura foi atribuída ao maior acúmulo de material orgânico de natureza pirogênica nesses solos (veja a Fig. 2.7). As TPI's apresentam uma quantidade de matéria orgânica do solo (MOS) três vezes superior aos solos adjacentes, acompanhada ainda por uma grande resiliência [8], pois estes solos vêm sendo utilizados em atividades agrícolas durante séculos [1]. Essa maior capacidade de acúmulo de MOS vem sendo associada à presença de resíduos de queimadas [2], [26].



**Fig. 2.7** Diferença na coloração entre dois perfis de solos amazônicos. O primeiro trata-se de um sítio de TPI. O segundo corresponde à um solo encontrado na região adjacente ao sítio de TPI.

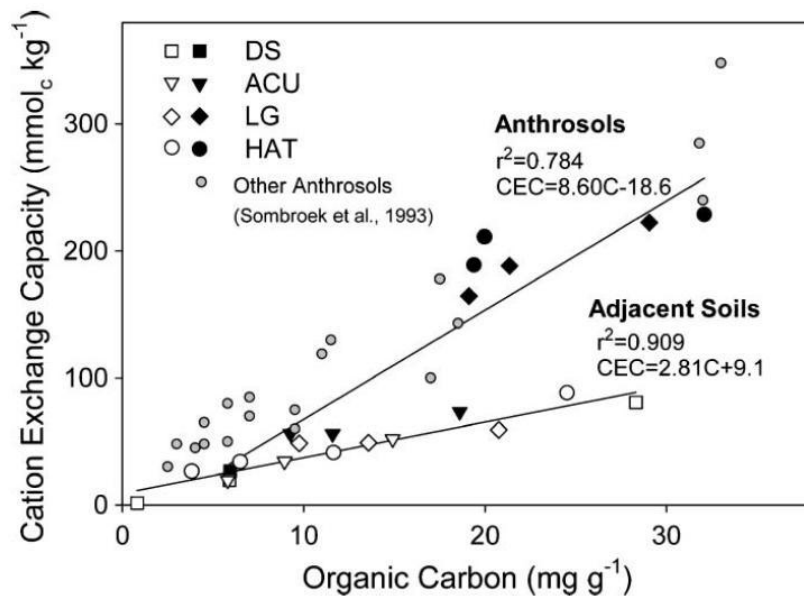
Glaser et. al., [8], [26], [37] apresentaram resultados que comprovam a maior presença de carvão na MOS das TPI's, configurando de 35 a 45% da matéria orgânica nesses solos. Nos solos adjacentes, de menor fertilidade, o carvão é encontrado apenas nos primeiros centímetros, não chegando a compor 14% da MOS [22].

A persistência da coloração escura nesses solos vem sendo vista como algo extremamente atípico [2], [28], uma vez que as condições climáticas (temperaturas quentes e umidade elevada) apontam para a conseqüente degradação. Esta resistência vem sendo relacionada às grandes quantidades de carvão que podem ser encontradas nas TPI's que, devido à sua estrutura altamente aromática (veja a Fig. 2.8 (a)), é química e microbiologicamente estável, persistindo no ambiente por milhares de anos. A idade dos sítios de TPI's, estimada por datação de  $^{14}\text{C}$ , está por volta de 1000 a 1500 anos [26], o que comprova a dita estabilidade.



**Fig. 2.8 (a) Estrutura química aromática sugerida para o carbono presente nas TPI's e (b) explicita a estrutura porosa do carvão, um condicionador de absorção de água e nutrientes no solo. Adaptado de [1].**

A MOS encontrada nas TPI's, além de apresentar resistência à termodegradação, conta ainda com a presença de cargas eletroquímicas, graças aos grupos funcionais que acabam então contribuindo para o processo de troca de cátions entre o solo e as soluções que o permeiam (a essa propriedade do solo dá-se o nome de Capacidade de Troca de Cátions – CTC, diretamente relacionada à fertilidade). Estudos relatam que solos antropogênicos amazônicos podem possuir CTC o dobro superior aos valores apresentados por solos adjacentes que possuem a mesma quantidade de carbono [4] (veja a Fig. 2.9). Isto acaba evidenciando a importância do estudo da estrutura desse carvão.



**Fig. 2.9** Capacidade de Troca de Cátions (CTC) em termos do carbono presente em solos antropogênicos (TPI's) e solos adjacentes. DS (Dona Stella), ACU (Açutuba), LG (Lago Grande) e HAT (Hatahara) são sítios de TPI's estudados, no entorno de Manaus [4].

A estrutura física do carvão, bastante porosa (veja a Fig. 2.8 (b)), ajuda na absorção de nutrientes e retenção de água no solo [1]. Todos esses fatores são importantes condicionadores dos solos fortemente intemperizados da Amazônia, que são propícios a mineralização da matéria orgânica e sua fração de argila, que apresenta baixa CTC [21].

### 2.2.2 Black Carbon (BC)

O termo *Black Carbon* (BC) vem sendo empregado para referir-se às formas de carbono provenientes de combustão presentes nas TPI's. Este termo foi criado por Novakov (1984) para designar o “material produzido por combustão incompleta e que apresenta microestrutura gráfica” [37]. Na literatura existem vários termos utilizados como sinônimos, como carvão, carbono elementar, ou carbono pirogênico, sendo encontrado em toda a superfície da Terra [37]. Já o termo carvão vem sendo utilizado para descrever uma grande classe de materiais orgânicos pretos, mas que não precisam apresentar estrutura gráfica [1]. Os termos carbono pirogênico ou *Black Carbon* (BC) têm sido empregados para se referir à parcela mais estável, resistente à degradação e inerte da matéria orgânica, o componente gráfico [38]. Porém existe uma vertente

de autores que afirmam que não há um limite bem estabelecido entre as diferentes propriedades físicas e químicas das formas provenientes da combustão incompleta como, por exemplo, o grafite, carvão e fuligem [39]. Propõe-se então um modelo “continuado de combustão”, onde o BC é um contínuo de produtos de combustão, indo desde a biomassa degradável pouco carbonizada até a fuligem altamente aromática e refratária, contendo altos teores de carbono e dominados por estruturas aromáticas [40].

Em estudos de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  RMN) comparando a MOS presente nas TPI's e em solos adjacentes, tem sido comprovada a elevada proporção de carbono em estruturas aromáticas nas TPI's, indicando que a matéria orgânica desses solos se apresenta mais estável e ainda é capaz de conservar sua reatividade [7]. Embora apresente grande resistência a termodegradação, oxidação química e foto-oxidação [41], o BC (que não é biodegradado pela maioria dos microorganismos presentes nos solos, sendo sua conversão a  $\text{CO}_2$  muito lenta) acaba sofrendo alguma oxidação parcial, de forma que os grupos carboxílicos gerados nas laterais dos anéis aromáticos acabam aumentando a CTC e a reatividade nas TPI's.

A grande presença de BC e consideráveis estoques de P, Ca, e Mg é atribuída ao processo de contínuo depósito de matéria orgânica como cinzas, restos de caça e colheita, na forma de materiais parcialmente carbonizados provenientes de fogueiras domésticas e mesmo de queimadas provenientes da ação humana pré-histórica [21]. O BC atua como o agente que promove a incorporação da matéria orgânica em solos de TPI's, gerando o acúmulo de maiores quantidades de MOS e também proporcionando a estabilidade observada [26].

A importância do BC nas TPI's apresenta maior visibilidade quando se tem em mãos estudos como os realizados por B. Glaser [8], onde a quantidade de BC contido em 1 ha em 1 m de profundidade foi estimado como sendo 4 a 11 vezes maior nas TPI's que nos solos adjacentes, ou ainda que essas mesmas dimensões de solos de TPI's pode conter 250 toneladas de carbono contra 100 toneladas presentes nos solos adjacentes, de mesma estrutura mas que não foram enriquecidos da mesma maneira [42].

### 2.3 TERRA PRETA DE ÍNDIOS: POSSÍVEL ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL

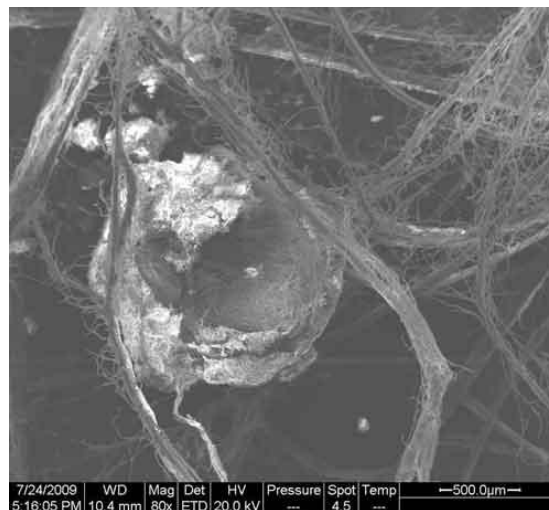
A população mundial crescente aumenta irreversivelmente a pressão sobre as florestas primárias. O sistema de desmatamento e queima descontrolada acaba por tornar o solo cada vez

menos produtivo a cada ciclo, dado o manejo inadequado. Este sistema não é sustentável pois para tal seriam necessários períodos de repouso por volta de 25 anos, enquanto os períodos de cultivo seriam muito curtos, variando de 1 a 3 anos [1].

O uso de fertilizantes e corretivos para o solo é um recurso demasiadamente caro para os pequenos produtores, além de configurar uma solução de curto prazo, dadas as condições de baixa retenção de nutrientes que os solos amazônicos apresentam. Esses aspectos acabam evidenciando o papel decisivo do BC e da MOS sobre o desenvolvimento de práticas sustentáveis.

Além de configurar uma maneira de armazenar os nutrientes no solo e torná-los disponíveis para as plantas, o BC vem sendo considerado como uma possível alternativa para a mitigação de mudanças climáticas globais através do seqüestro de carbono no solo. Emissões de carbono através de combustíveis fósseis são a maior contribuição humana para o Efeito Estufa, retirando do subsolo o carbono que antes se encontrava armazenado em uma forma estável e colocando o mesmo em suspensão na atmosfera. Nas regiões tropicais o carbono não se encontra estocado no solo, como no caso das regiões temperadas, mas sim na biomassa da vegetação [28]. Ao invés de estocar carbono em árvores e outras formas vegetais, que eventualmente entram em decomposição e liberam o carbono para a atmosfera, vem sendo estudada o estoque desse carbono no solo em formas altamente persistentes à degradação [43]. Através de um sistema de queima controlada (pirólise a baixas temperaturas e na ausência de oxigênio) de biomassa, dá-se origem ao *biochar*, uma forma que retém o dobro de carbono que a biomassa queimada na forma usual [43]. É então possível converter o carbono que seria liberado para a atmosfera na forma de gases estufa, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), em carbono muito mais estável [12], que persiste no ambiente sem se degradar durante milhares de anos [26], [44]. O biochar pode então ser adicionado a rejeitos ou fertilizantes e misturado ao solo, melhorando as qualidades do mesmo e a produção de biomassa que futuramente voltará a ser utilizada nesse processo de estoque de carbono [3], [45]. As TPI's compõem sistemas naturais de imenso poder de absorção de carbono, sendo a variedade de solos que mais estocam carbono na forma de carvão (mais de 35% da MOS), superadas apenas pelos sedimentos do oceano Atlântico tropical (> 50%), na capacidade de estocar BC [40]. Assim, as TPI's vêm sendo vistas ainda como um modelo para criar um sistema de estoque de carbono em escala global (dependendo da disponibilidade de biomassa) que pode efetivamente reduzir o Efeito Estufa.

No mercado está surgindo um movimento crescente no sentido de gerar tecnologia que, além de promover a retenção do carbono no solo na forma do biochar, gera integração com outras necessidades. Esta é a idéia proposta pela empresa dinamarquesa **BlackCarbon®** que promete, com o seu sistema de produção de BC, promover um equilíbrio entre produção de biomassa, sequestro de carbono e fertilidade do solo a longo prazo [46], ideal este também pregado pela australiana *Pacific Pyrolysis®* com o seu *Agrichar™* [47], pela *Carbon Zero®* na Suíça, com seus reatores de pirólises de pequenas dimensões [48], pela *Pro-Natura International*, na França [49] e várias outras. Incrementar o biochar com a adição de matéria orgânica e o desenvolvimento de diversos procedimentos de estabilização tem sido o objetivo dessas empresas. Por exemplo, a australiana *AnthroTerra®* tem como produto o que chamam de BMC – *Biochar Mineral Complex*, onde o biochar é misturado à argila da região em questão e também a restos orgânicos e micro e macro-nutrientes, passando por cozimento a baixas temperaturas, e apresentando uma forma específica para as exigências de cada cultura. Assim garante-se formar os complexos de BMC (veja na Fig. 2.10) que, após a colheita, prometem incorporar os restos orgânicos para a próxima cultura [45].



**Fig. 2.10** Raízes crescendo em volta das partículas de BMC [45].

Devido a sua superioridade em termos de fertilidade, as TPIs tem sido buscadas pelas populações locais como regiões de preferência para culturas de subsistência [23]. Porém esses solos só passaram a chamar a atenção da comunidade científica a partir do final do século XX,



movendo atualmente grandes esforços multidisciplinares entre geólogos, geógrafos, biólogos, antropólogos e mobilizando organizações internacionais (como por exemplo a IBI, *International Biochar Initiative* [50] e várias empresas como as citadas anteriormente), contando com cientistas do Brasil e do mundo. A alta fertilidade conhecida de forma empírica pelas populações ribeirinhas começa a ser o objetivo dessa recente força de pesquisa, com a intenção de reproduzir esses solos como uma alternativa sustentável para a agricultura das regiões tropicais (especificamente para o desenvolvimento da Amazônia) e mitigação do Efeito Estufa de origem antropogênica.

### 3 O ESPALHAMENTO RAMAN

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O espalhamento de luz monocromática com mudança na frequência foi inicialmente previsto teoricamente por A. Smekal em 1923 [51], utilizando para tal a teoria quântica e dando origem à espectroscopia Raman. Porém, somente em 1928 C. V. Raman observou que quando um feixe de luz monocromático com uma frequência  $\omega$  transpunha um material, a luz espalhada era composta não apenas por radiação com a mesma frequência, mas ainda por uma série de outras linhas muito menos intensas (veja o exemplo na Fig. 3.1), com frequências  $\omega - \omega_1$ ,  $\omega - \omega_2$ ,  $\omega - \omega_3 \dots$  e  $\omega + \omega_1$ ,  $\omega + \omega_2$ ,  $\omega + \omega_3 \dots$ . Em um estágio inicial, a luz solar foi utilizada como fonte de radiação, fazendo uso de uma rede de difração para a obtenção de um feixe monocromático. Posteriormente, C. V. Raman utilizou uma lâmpada de mercúrio como fonte monocromática e então foi possível estudar o espectro do tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) líquido [52]. O trabalho de 1928, sobre este estudo e sua explicação deram a C. V. Raman o prêmio Nobel em Física de 1930.

Dada a dificuldade de se obter uma fonte monocromática intensa e de boa qualidade naquela época, os estudos se concentraram em materiais que apresentavam sinal Raman intensos (materiais de carbono, por exemplo). Porém, não era possível estudar materiais completamente negros como carbon black e grafite [16]. Em 1960, com o advento do laser, esse cenário mudou. O físico brasileiro Dr. Sérgio Pereira Porto nessa época iniciava seu trabalho no Laboratório Bell, nos Estados Unidos, e foi pioneiro na aplicação do laser como fonte de excitação, além de melhorar os dispositivos de detecção disponíveis, possibilitando obter espectros com alta resolução e qualidade. Seu laboratório se tornou referência nessa área de pesquisa [52].

O efeito Raman é definido como o espalhamento inelástico de luz monocromática que se dá durante a interação da radiação eletromagnética com os modos de vibração de um material, o que se configura em um aumento ou diminuição da energia de rotação ou vibração do centro espalhador. O espalhamento inelástico dá origem a luz (fótons) com uma frequência inferior ou superior à radiação incidente, o que pode ser relacionado com a criação (efeito Stokes,

apresentando frequência inferior à incidente) ou aniquilação (efeito anti-Stokes, com frequência superior) de fônons na rede cristalina. Pode haver ainda o espalhamento elástico, onde a frequência da luz refletida é a mesma da incidente, o que é conhecido como Espalhamento Rayleigh.

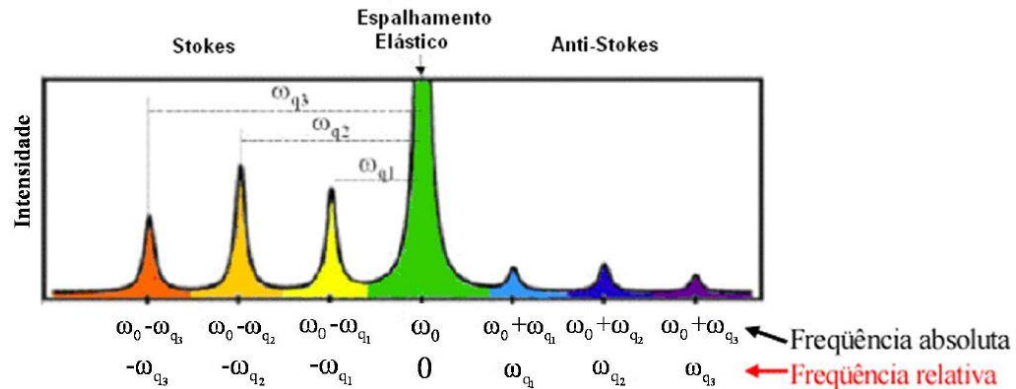


Fig. 3.1 Ilustração de um espectro Raman: espalhamento Rayleigh (elástico), Raman Stokes e anti-Stokes (inelásticos) [52].

### 3.2 CONCEPÇÃO CLÁSSICA

A explicação clássica do efeito Raman está baseada no fato de que sempre que uma radiação incidente com campo elétrico  $\vec{E}$  interage com um meio material, este campo acaba induzindo um momento de dipolo neste meio. Como consequência, os elétrons começam a vibrar com a frequência da radiação incidente. Esta vibração acaba então sendo responsável pela variação da polarizabilidade  $\alpha$  com a posição associada a um modo normal de vibração do material. Na perspectiva clássica, o vetor momento de dipolo induzido pode ser escrito como [53]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}. \quad (3.2.1)$$

Para o caso em que a radiação incidente e o momento de dipolo induzido no material estão na mesma direção, a polarizabilidade é um escalar. Porém, o caso mais geral é aquele em

que a polarizabilidade elétrica é um tensor (também conhecido como tensor Raman), que é dado por:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.2.2)$$

Como a polarizabilidade  $\alpha$  geralmente depende da coordenada generalizada  $Q$ , pode-se expandir a mesma em série de Taylor em termos de  $Q$ :

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q + \dots, \quad (3.2.3)$$

sendo  $\alpha_0$  o valor do termo de ordem “0”. A derivada primeira é tomada na posição de equilíbrio e os termos de ordem superior são desprezados devido ao fato da variação da coordenada  $Q$  ser muito pequena. Sendo  $\omega$  a frequência do modo de vibração e  $\omega_0$  a frequência da radiação incidente, a coordenada  $Q$  e o campo  $\vec{E}$  podem ser escritos da seguinte forma:

$$Q = Q_0 \cos(\omega t), \quad (3.2.4)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t). \quad (3.2.5)$$

Substituindo as equações (3.2.4) e (3.2.5) na expressão do momento de dipolo induzido  $\vec{P}$  (Eq. (3.2.1)), temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t). \quad (3.2.6)$$

Pode-se ainda utilizar a relação  $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$  para escrever  $\vec{P}$  na forma:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t]. \quad (3.2.7)$$

É possível observar que no primeiro termo existe somente a frequência da radiação incidente, e descreve o espalhamento elástico (Rayleigh). Já no segundo termo tem-se o

surgimento de diferença entre  $\omega_0$  e  $\omega$  (espalhamento Raman Stokes, com frequência inferior à da luz incidente) e soma de  $\omega_0$  e  $\omega$  (espalhamento Raman anti-Stokes, com frequência superior à da luz incidente). Para que exista esta contribuição, nota-se que  $\alpha$  deve variar com pequenos deslocamentos de  $Q$  em torno da posição de equilíbrio, ou seja:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0 \quad (3.2.8)$$

A visão clássica do efeito Raman descreve as frequências observadas, mas quando o interesse é analisar o que ocorre com as intensidades dos picos, um tratamento quântico deve ser feito.

### 3.3 CONCEPÇÃO QUÂNTICA

No ponto de vista quântico, o espalhamento Raman de primeira ordem (com a participação de apenas um fônon da rede cristalina) pode ser dividido em três passos: um fóton incide no material criando um par elétron-buraco. Em seguida o elétron é espalhado por um fônon que pode ser criado (processo Stokes) ou aniquilado (processo anti-Stokes). Por último, o elétron se recombina com o buraco, gerando um fóton que é então emitido. A Fig. 3.2 ilustra este encadeamento. Todo processo de interação deve ocorrer obedecendo as leis de conservação de energia e momentum linear:

$$E_i = E_s \pm E_q \therefore \hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_q, \quad (3.3.1)$$

$$\vec{p}_i = \vec{p}_s \pm \vec{p}_q \therefore \vec{k}_i\hbar = \vec{k}_s\hbar \pm \vec{q}\hbar, \quad (3.3.2)$$

sendo que  $E_s$  e  $\vec{p}_s$  correspondem à energia e momentum espalhado, enquanto que  $E_q$  e  $\vec{p}_q$  são as mesmas grandezas para o fônon (sinal + para criado e – para aniquilado).

O Hamiltoniano de tal processo de interação é dado por:

$$H = H_M + H_R + H_{MR} + H_{ef} \quad (3.3.3)$$

onde  $H_M$  corresponde ao Hamiltoniano do material,  $H_R$  é devido a radiação, o  $H_{MR}$  corresponde à interação radiação-matéria e  $H_{ef}$  é o Hamiltoniano de interação elétron-fônon. Este Hamiltoniano do sistema pode ser convenientemente reescrito como a soma de duas partes:

$$H = H^0 + H' \quad (3.3.4)$$

onde

$$\begin{aligned} H^0 &= H_M + H_R \\ H' &= H_{MR} + H_{ef} \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Uma vez que  $H' \ll H^0$ , pode-se tratar o problema com a Teoria da Perturbação, onde o hamiltoniano  $H^0$  é o não perturbado, e  $H'$  pode ser tratado como perturbação. Os estados pelos quais o sistema passa durante uma transição Raman de primeira ordem (autoestados de  $H_0$ ) podem ser escritos, utilizando a notação de Dirac, como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \psi_0\rangle \quad (3.3.6)$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \psi_a\rangle \quad (3.3.7)$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \psi_b\rangle \quad (3.3.8)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle \quad (3.3.9)$$

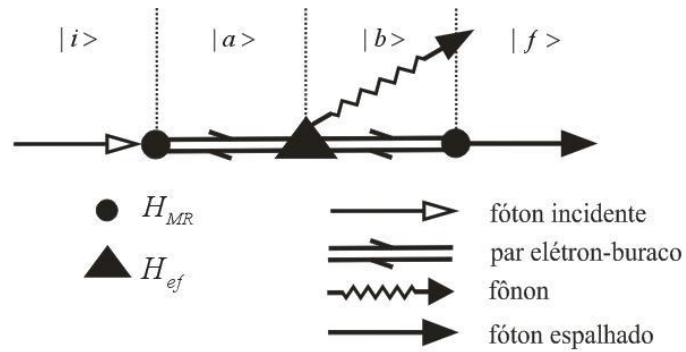
O primeiro número em cada autoestado corresponde ao número de fótons incidentes, o segundo o número de fótons que foram espalhados, o terceiro corresponde à quantidade de fônons na rede cristalina, e por último tem-se o estado eletrônico. Por exemplo, para o estado inicial  $|i\rangle$ , tem-se  $n_i$  fótons incidentes, 0 fótons espalhados,  $n$  fônons na rede e o estado eletrônico é descrito por  $\psi_0$ . Como pode ser visto na Fig. 3.2, em um segundo momento, quando um fóton incide no material, criando um par elétron-buraco, a radiação perde um fóton, mas o

sistema ainda não possui fótons espalhados (0 fótons espalhados) e o número de fônons na rede ainda é  $n$ , sendo que o elétron está em um estado  $\psi_a$ . Estas informações estão descritas no autoestado  $|a\rangle$ . O autoestado seguinte ( $|b\rangle$ ) corresponde à descrição do sistema no momento em que, possuindo  $n_i - 1$  fótons e 0 fótons espalhados, a interação entre elétron e fônon dá origem à um fônon na rede (no caso do espalhamento Stokes) ou aniquila um fônon (no caso anti-Stokes), sendo que então o sistema passa a possuir  $n \pm 1$  (+ para processo Stokes e – para anti-Stokes) fônons. Neste momento o sistema ainda passa para um estado eletrônico  $\psi_b$ . Finalmente, o elétron se recombina com o buraco, gerando um fóton que é emitido e deixando o sistema no estado  $|f\rangle$ , onde o sistema possui  $n_i - 1$  fótons incidentes, 1 fóton espalhado,  $n \pm 1$  fônons na rede e está no seu estado  $|\psi_0\rangle$ .

O processo de espalhamento é composto pelas três etapas citadas anteriormente (veja Fig. 3.2), sendo que então a intensidade refletida relativa à energia do laser é dada pela Teoria da Perturbação Dependente do Tempo de terceira ordem, onde tem-se:

$$I(E_i) \propto \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{MR} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{MR} | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (3.3.10)$$

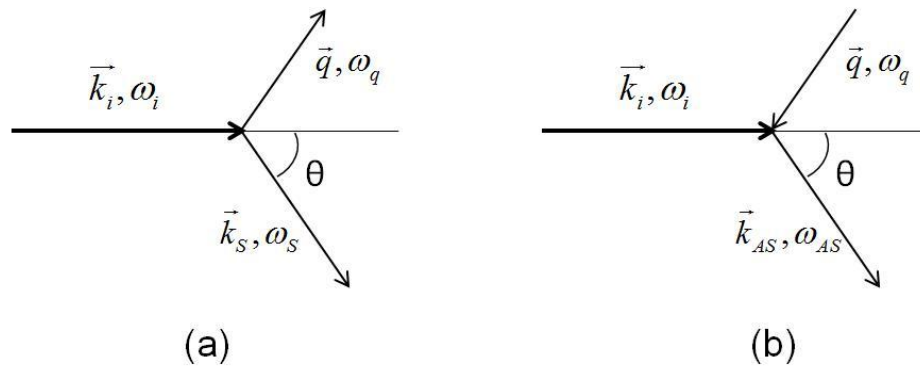
sendo o somatório sobre todos os estados excitados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ ,  $E_i$  é a energia no estado  $|i\rangle$ ,  $E_a$  é a energia do estado  $|a\rangle$  e  $E_b$  é a energia do estado  $|b\rangle$  [54], [55]. Observando o denominador da eq. (3.3.10), vemos que haverá uma divergência na intensidade quando  $E_i = E_a$  ou  $E_i = E_b$ . Isto ocorrerá quando a energia do fóton incidente ou espalhado se igualar à diferença de energia entre as bandas de condução e de valência do material. Este fenômeno é conhecido como efeito Raman ressonante, muito útil para o estudo das propriedades eletrônicas de vários materiais.



**Fig. 3.2** Diagrama de Feynman ilustrando uma transição Raman de primeira ordem (neste caso um fônon é criado).

O espalhamento Raman pode ocorrer para ordens superiores, onde por “ordem” deve-se entender como o número de etapas intermediárias envolvendo fônons ou defeitos. No caso do espalhamento Raman de segunda ordem (dois fônons, ou um fônon e um defeito), o que ocorre é que a intensidade passa a ser dada pela Teoria de Perturbação Dependente do Tempo de quarta ordem.

Há uma importante regra de seleção no espalhamento Raman de primeira ordem associada à conservação de momentum. Da eq. (3.3.2) podemos desenhar o seguinte esquema para a conservação do momentum linear:



**Fig. 3.3** Conservação do momento linear para o espalhamento Raman Stokes (a) e anti-Stokes (b) [54], [56].

A conservação do momentum linear fornece o seguinte valor para o módulo do vetor de onda  $q$  do fônon:



$$q^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2k_i k_s \cos \theta \quad (3.3.11)$$

O valor máximo de  $q$  será atingido quando  $\theta = 180^\circ$ , ou seja, no caso de retroespalhamento. Para os comprimentos de onda dos fótons no visível ( $\lambda_i$  da luz entre 800 e 400 nm [15]), temos que  $k_i$  ( $k_i = 2\pi/\lambda_i$ ) é da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Geralmente os valores das energias dos fônons nos sólidos são bastante pequenos, quando comparados à energia dos fótons na região do visível. Sendo assim, pode-se considerar que os vetores de onda  $k_i$  e  $k_s$  possuem aproximadamente o mesmo valor, ou seja,  $k_i \sim k_s = k$ . Desta forma, o maior valor do vetor de onda  $q$  que poderá participar do processo de espalhamento é dado por:

$$q \approx 2k \quad (3.3.12)$$

O vetor de onda de um fônon em um sólido pode, a princípio, assumir qualquer valor dentro da primeira zona de Brillouin (ZB). A extensão da ZB é da ordem de  $\pi/a$ , sendo  $a$  o valor do parâmetro de rede do material (para o grafeno e nanotubos,  $a = 0,246 \text{ nm}$  [15]). Em  $\text{cm}^{-1}$  tem-se aproximadamente:

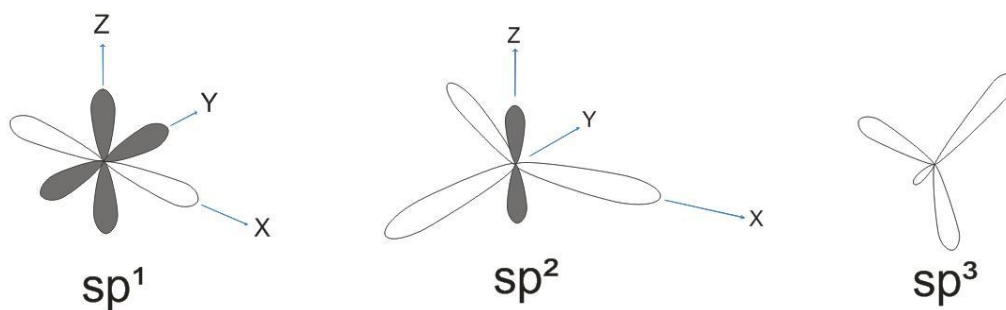
$$\pi/a \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}. \quad (3.3.13)$$

Analisando as eq's (3.3.12) e (3.3.13), observa-se que o vetor de onda do fônon é aproximadamente mil vezes menor que a extensão da primeira zona de Brillouin (PZB). Assim, a conservação do momentum linear no espalhamento Raman de primeira ordem leva à participação de fônons de vetores de onda muito pequenos, próximos ao centro da PZB.

### 3.4 RAMAN EM MATERIAIS DE CARBONO

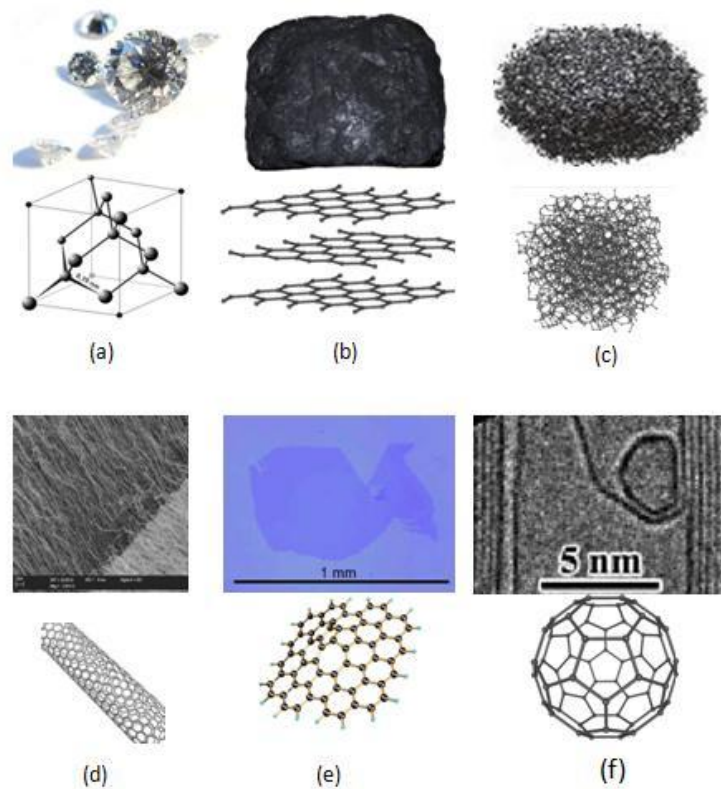
O carbono é um elemento extremamente versátil que pode ser encontrado em uma larga variedade de estruturas cristalinas e morfológicas. Ele é dotado de baixo peso molecular (12,011 u.a.), grande estabilidade e abundância em estrelas, meteoritos e planetas (por exemplo, 96,2% do volume da atmosfera de Marte é composta por dióxido de carbono) [57]. Possuindo quatro elétrons na camada de valência ( $n=2$ ) que se organizam de variadas maneiras em ligações

covalentes, o carbono dá origem a três diferentes hibridizações,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , como pode ser visto na Fig. 3.4. Estas hibridizações geram uma profusão de possibilidades de organização estrutural do carbono, ilustradas na Fig. 3.5. Por exemplo, na estrutura do diamante (hibridização  $sp^3$ ), um átomo de carbono possui ligações covalentes do tipo  $\sigma$ , muito fortes, com mais quatro átomos de carbono que o rodeiam (compondo uma estrutura tetraédrica) que garantem a esse material uma grande dureza. Já no grafite, um átomo de carbono possui ligações  $\sigma$  com mais três átomos de carbono que o rodeiam, em um plano, e uma ligação  $\pi$ , mais fraca, no plano perpendicular e proveniente dos orbitais  $p$ . O grafite é então extremamente rígido no plano e apresenta uma estrutura de que pode ser decomposta em camadas [58].



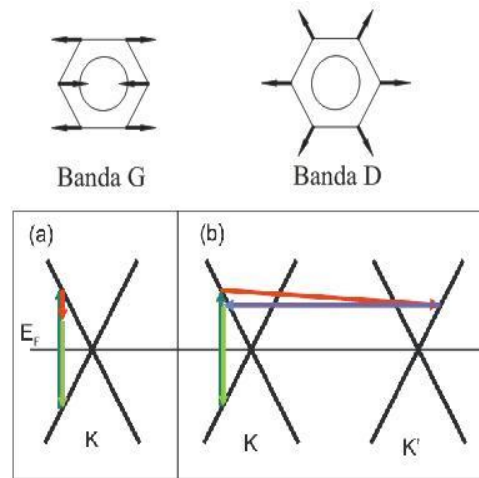
**Fig. 3.4** Os quatro elétrons mais externos do carbono são capazes de se organizarem como ligações  $sp$  linear,  $sp^2$  trigonal planar (hexagonal) e  $sp^3$  tetraédricas. Os orbitais vazios são híbridos e cheios são orbitais  $p$  não híbridos.

A estrutura cristalina do grafite (3D) pode ser descrita como sendo composta por uma sucessão de camadas de átomos arranjados em estruturas hexagonais, o grafeno (2D).



**Fig. 3.5** Imagem e estrutura de várias formas alotrópicas do carbono. (a) diamante [59], (b) grafite [59], (c) carbono amorfo ([60] e [59], respectivamente), (d) nanotubo ([61] e [62], respectivamente), (e) grafeno ([63] e [64], respectivamente) e (f) fulereno ([65] e [59], respectivamente).

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar materiais carbonáceos desde estruturas mais organizadas como grafeno e grafite, nanotubos e fulerenos, até as mais aleatórias como carbono amorfo (uma mistura de átomos de carbono com hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ) [15]. O espectro de primeira ordem do diamante apresenta um pico em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Este pico está associado ao modo de estiramento das ligações  $\sigma$  na estrutura tetraédrica do diamante. No caso do grafeno bem como grafite, o espectro de primeira ordem apresenta uma banda centrada em  $\approx 1580\text{ cm}^{-1}$  denominada banda G. A banda G corresponde ao pico gerado pelo espalhamento Raman de primeira ordem envolvendo, portanto, apenas um fônon (veja a Fig. 3.6 (a)) e esta banda é atribuída ao modo tangencial de estiramento no plano das ligações C-C [16]. Na presença de desordem estrutural, é observada uma banda adicional centrada em  $\approx 1355\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda D.



**Fig. 3.6 Ilustração do espalhamento Raman no grafite próximo do ponto K da zona de Brillouin: (a) banda G, dito “intravale” e (b) banda D, dito “intervale”. As setas verdes correspondem às transições eletrônicas, as vermelhas são os vetores de onda dos fônons e a seta azul, o vetor de onda do defeito. Adaptado de [66].**

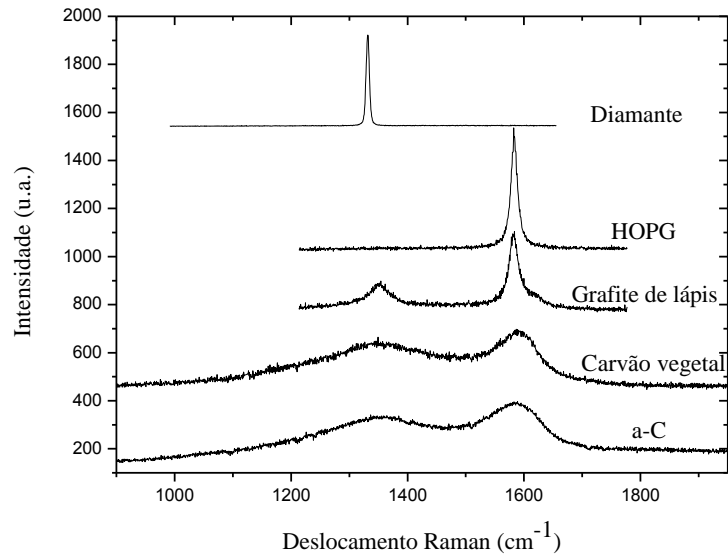
O movimento de “respiração” dos átomos de carbono em estruturas hexagonais (aromáticas) com hibridização predominantemente  $sp^2$  (ilustrado na parte superior da Fig. 3.6 (b)) é o modo vibracional associado à banda D. Esse modo é induzido pela presença de desordem estrutural na rede cristalina do material, sendo os espalhamentos por um fônon e um defeito os estágios intermediários desse processo. A banda D tem sua origem explicada como um processo de dupla ressonância do tipo intervale [67], onde o elétron é espalhado inelasticamente por um fônon e elasticamente por um defeito. Como foi dito anteriormente, a intensidade é encontrada através da Teoria da Perturbação de quarta ordem e, na Eq. (3.3.10) surge mais um termo de interação no numerador e mais um no denominador, de forma que a intensidade do pico Raman é então proporcional a:

$$I(E_i) \propto \sum_f \left| \sum_{a,b,c} \frac{\langle f | H_{MR} | c \rangle \langle c | H_{ed} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{MR} | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)(E_i - E_c)} \right|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (3.4.1)$$

sendo  $H_{ed}$  o Hamiltoniano de interação elétron-defeito. No denominador existe agora a possibilidade de que dois de seus termos se anulem simultaneamente, fazendo com que a intensidade tenha um valor muito alto, e o que justifica o termo “dupla ressonância” [54].

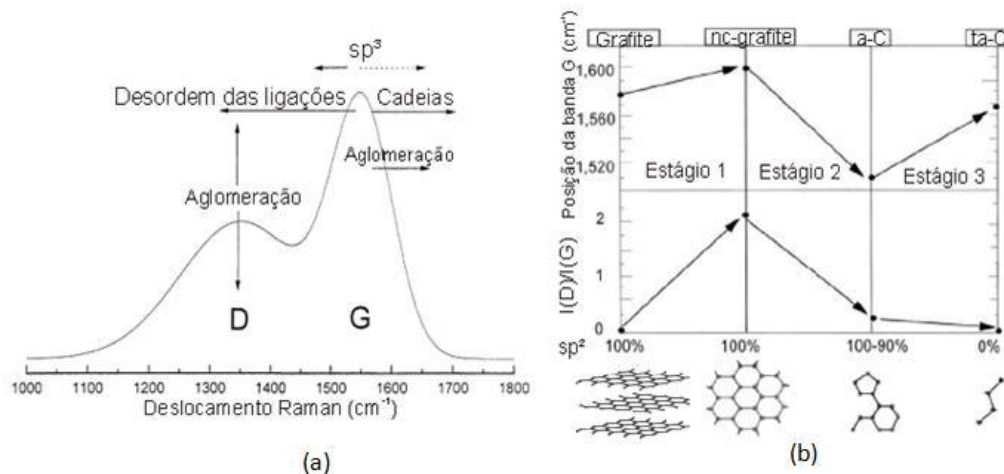
As diferentes relações observadas entre intensidades, frequências e largura de linha das bandas D e G têm sido usadas como uma medida do grau de cristalinidade ou amorfização dos

materiais carbonosos. Um exemplo da variedade de formas que os espectros Raman podem assumir para materiais carbonosos pode ser visto na Fig. 3.7.



**Fig. 3.7** Espectros típicos de vários materiais de carbono, onde é possível identificar diferentes formas relativas dos picos das bandas D e G. Espectros obtidos com um laser de 514 nm.

A. C. Ferrari et al. [18], [68] propõem um modelo fenomenológico para interpretar os espectros Raman no visível de materiais de carbono amorfos, onde parâmetros como a desordem das ligações, grau de aglomeração da fase  $sp^2$  e a formação de cadeias lineares provocam mudanças nos espectros, como ilustrado na Fig. 3.8 (a). O modelo sugere uma trajetória de amorfização [18], interpretada em termos da posição do pico da banda G e da razão entre as intensidades dos picos das bandas D e G (intensidade do pico da banda D normalizada pela intensidade do pico da banda G,  $I(D)/I(G)$ ). Esta trajetória pode ser vista na Fig. 3.8 (b).



**Fig. 3.8:** (a) Os parâmetros que governam as mudanças das bandas D e G dos espectros Raman, no modelo proposto por A. C. Ferrari et al e (b) Modelo de três estágios para interpretar espectros Raman no visível. Adaptado de [18] e [58].

O modelo de três estágios de amorfização pode ser descrito resumidamente da seguinte maneira:

Estágio 1: grafite → grafite nanocristalino (nc-grafite)

Neste estágio observa-se uma mudança do pico da banda G, que se move de 1580 para ~1600 cm<sup>-1</sup>. Esta mudança é atribuída ao surgimento de um outro pico, a banda D' (~1620 cm<sup>-1</sup>), proveniente de um processo intravale em torno do vértice da PZB do grafite, associado à presença de defeitos. Dessa forma, o ajuste dos dados por uma única curva resulta em um aumento aparente na posição do pico da banda G. Observa-se o surgimento da banda D e o consequente surgimento de I(D)/I(G), que neste regime segue a conhecida equação de Tuinstra-Koenig [16], crescendo com o inverso do tamanho do cristalito  $L_a$ . Estruturalmente existe a passagem de um material monocristalino para policristalino, ainda sem a presença de sítios sp<sup>3</sup>.

Estágio 2: grafite nanocristalino → a-C (carbono amorfo, de *amorphous carbon*)

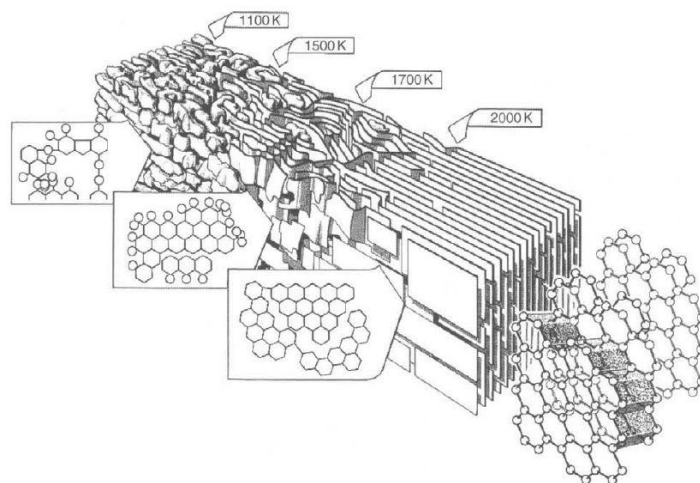
No segundo estágio defeitos são progressivamente introduzidos no grafite, de forma que no final (entre 10 a 20% de sp<sup>3</sup>) tem-se a quebra ou distorção dos anéis aromáticos ou ainda a presença de anéis de outras ordens (com cinco, sete, oito ou mais átomos de carbono). Assim, a banda D (relacionada ao modo de respiração dos anéis aromáticos) tem sua intensidade diminuída, enquanto que a banda G (relacionada apenas ao estiramento dos átomos de carbono)

mantém a intensidade, de forma que  $I(D)/I(G)$  diminui. A equação de Tuinstra-Koenig deixa então de ser válida. Existe ainda a diminuição da posição do pico da banda G devido à desordem nas ligações nos anéis.

Estágio 3: a-C  $\rightarrow$  ta-C (carbono amorfo tetraédrico, de *tetrahedral amorphous carbon*)

Neste estágio existe o aumento da fase  $sp^3$ . As ligações C=C são menores que as ligações aromáticas, apresentando frequências vibracionais superiores, justificando então o aumento da frequência da banda G e continuando a diminuir  $I(D)/I(G)$ .

O tratamento térmico de materiais de carbono confere diversos graus de organização dos átomos de carbono, com diferentes razões entre as hibridizações  $sp^2/sp^3$ , tamanho de cristalito [54] e grau de aglomeração entre as fases  $sp^2$ . A Fig. 3.9 ilustra a evolução estrutural de materiais de carbono com estrutura grafítica que passam por tratamento térmico. Para baixas temperaturas de tratamento, as ligações tipo  $sp^3$  funcionam como defeitos que distorcem os anéis aromáticos da rede hexagonal  $sp^2$ . Para temperaturas mais altas (a partir de 1300°C) o processo de conversão de carbono  $sp^3$  para  $sp^2$  se inicia e, para temperaturas superiores a aproximadamente 1600°C (temperatura típica de grafitização), a fase  $sp^3$  desaparece por completo [69].



**Fig. 3.9** Diagrama com modelo explicativo das mudanças que ocorrem durante o tratamento térmico de materiais de carbono de estrutura grafítica, com temperaturas de tratamento térmico (HTT) entre 1100 e 3300 K [57].

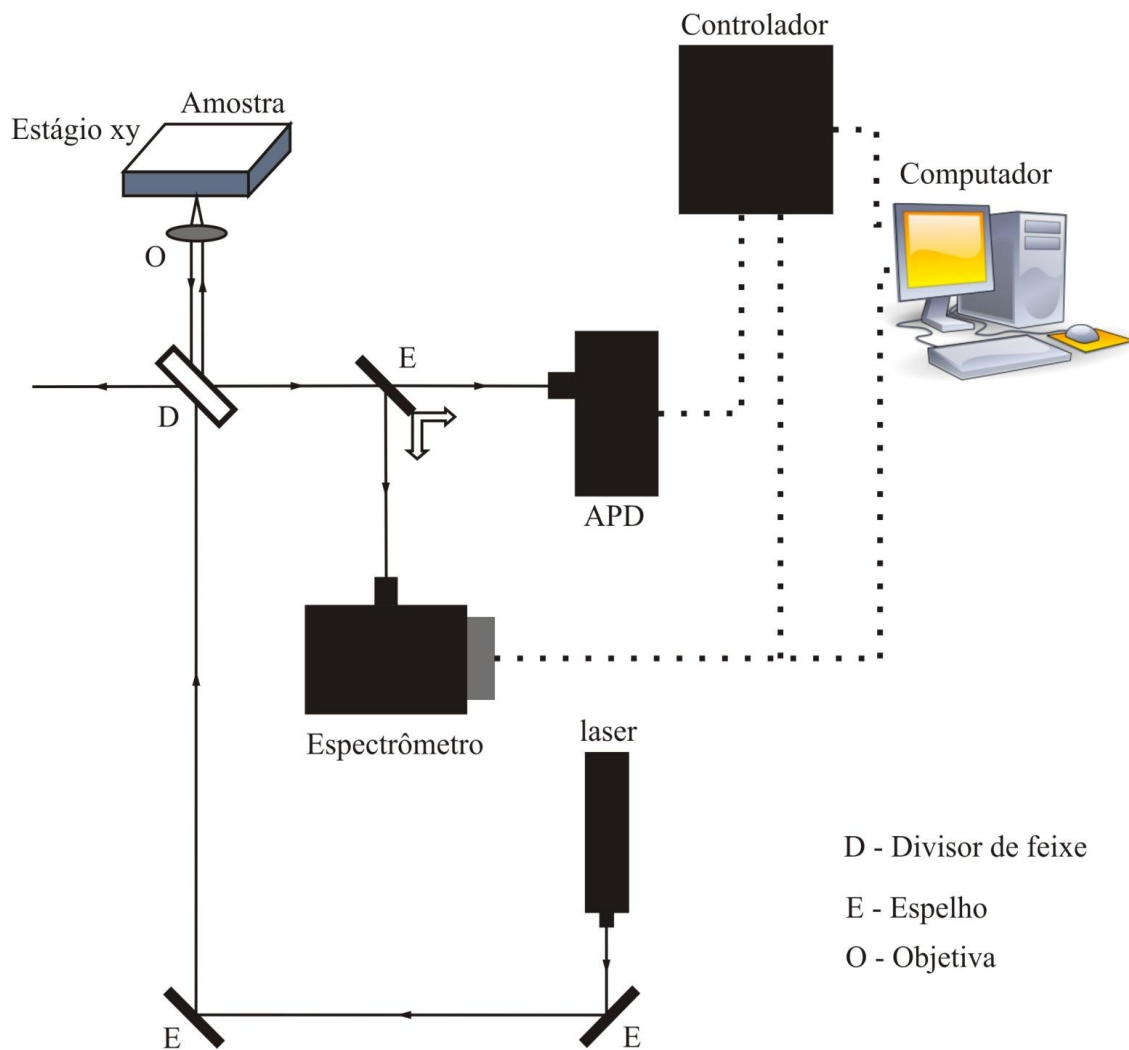
## 4 DETALHES EXPERIMENTAIS

### 4.1 INSTRUMENTO UTILIZADO

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro Andor™ Technology-sharmrock sr-303i, com um detector tipo dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device* - CCD). A configuração utilizada foi a de retroespalhamento, e o esquema do espectrômetro pode ser conferido na Fig. 4.1. A luz do laser incide na amostra e é retroespalhada, sendo então enviada para um espelho que pode ser posicionado de forma a enviar o feixe resultante para o espectrômetro ou para a APD (do Inglês *avalanche photodiode*). O sistema permite integrar os dois de forma que é possível fazer uma imagem de uma região específica da amostra e então depois obter espectros de pontos, mapeando a mesma. O sinal segue então para um sistema de amplificação sendo, posteriormente, digitalizado e então seguindo para o computador.

As objetivas utilizadas foram da marca Nikon, e para as amostras de TPI e carvões foi utilizada a objetiva a óleo de magnificação de 60x, enquanto que para os filmes de DLC a objetiva era a ar, de igual magnificação. A excitação luminosa foi proveniente de um laser de He-Ne (17 mW) de 632,8 nm (1,96 eV), com uma potência de 140  $\mu$ W na amostra. A resolução espectral é de 2  $\text{cm}^{-1}$ .





**Fig. 4.1** Esquema do espectrômetro utilizado neste trabalho.

## 4.2 ORIGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Tab. 4-1 mostra as amostras utilizadas neste trabalho e suas origens. As amostras de TPI são provenientes de regiões próximas a Manaus, no estado do Amazonas. As espécies vegetais das quais as amostras de carvão foram feitas são típicas dessas regiões.

**Tab. 4-1 Amostras e suas respectivas origens**

Amostra	Origem geográfica
TPI 1	Serra Baixa (costa do Açutuba), Iranduba (AM)
TPI 2	Balbina, Presidente Figueiredo (AM)
TPI 3	Costa do Laranjal, Manacapuru (AM)
Solo MG	Belo Horizonte
Char 6	Carvão produzido de Inga ( <i>Inga edulis</i> ) no Laboratório de carvão do INPA à 600°C
Char 7	Carvão produzido de Bancu no Laboratório de carvão do INPA à 600°C
Char 8	Carvão produzido de Lacre no Laboratório de carvão do INPA à 600°C
Char 9	Carvão produzido de Embauba no Laboratório de carvão do INPA à 600°C
DLC 1	Amostra de Diamond Like Carbon (DLC) tratada termicamente a 1200 °C
DLC 2	Amostra de Diamond Like Carbon (DLC) tratada termicamente a 1400 °C
DLC 3	Amostra de Diamond Like Carbon (DLC) tratada termicamente a 1600 °C
DLC 4	Amostra de Diamond Like Carbon (DLC) tratada termicamente a 1800 °C

DLC 5	Amostra de Diamond Like Carbon (DLC) tratada termicamente a 2000 °C
DLC 6	Amostra de Diamond Like Carbon (DLC) tratada termicamente a 2200 °C
DLC 7	Amostra de Diamond Like Carbon (DLC) tratada termicamente a 2400 °C

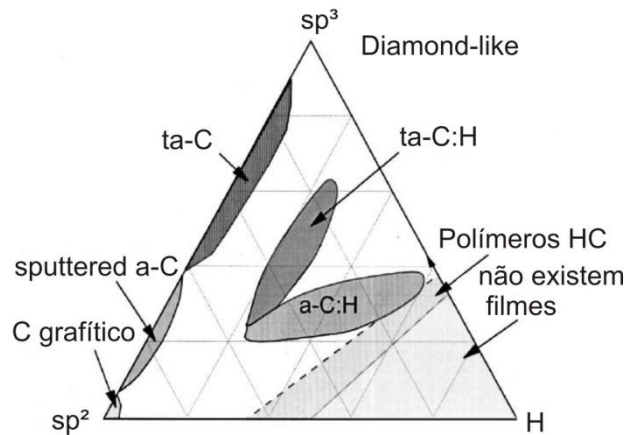
#### 4.2.1 Amostras de TPI's e carvões

As amostras de Terras Pretas e dos carvões foram cedidas inicialmente ao Inmetro pelo Dr. Newton Paulo de Souza Falcão do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e, posteriormente, repassadas à UFMG pelo Dr. Carlos Alberto Achete (do Inmetro). As amostras foram individualmente pulverizadas e dissolvidas em água deionizada (DI), e então pequenas quantidades do material resultante foram depositadas em lamínulas de microscopia. Após a evaporação total da água, os espectros foram obtidos.

#### 4.2.2 Filmes de DLC

Como o interesse é examinar materiais de carbono com diferentes graus de amorfização e assim tentar comparar com as TPI's, os filmes de DLC foram escolhidos para compor o conjunto de análises apresentadas neste trabalho. Os filmes de DLC (*Diamondlike Carbon*) são definidos como um carbono amorfo (a-C, de “*amorphous carbon*”) ou um carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) com uma composição significativamente marcada pela presença de ligações  $sp^3$ . O a-C:H geralmente apresenta uma quantidade bem menor de ligações C-C tipo  $sp^3$ . Quando as ligações  $sp^3$  são abundantes no DLC, temos o ta-C (tetraedral amorphous carbon) e, com a presença de hidrogênio, tem-se então o ta-C:H. O diagrama presente na Fig. 4.2 apresenta as possíveis fases do carbono amorfo. Uma característica importante para os carbonos amorfos corresponde ao grau

de aglomeração da fase  $sp^2$ , sendo que materiais com mesma quantidade de  $sp^3$  e H podem apresentar características mecânicas, eletrônicas e ópticas completamente diferentes [18], [68].

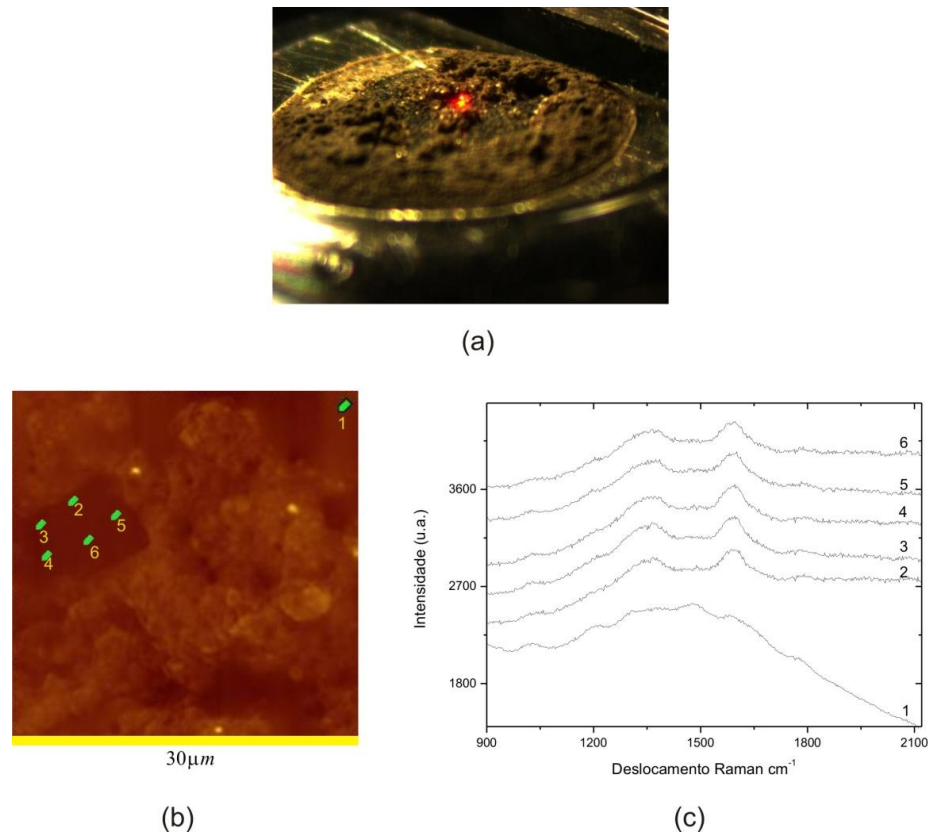


**Fig. 4.2 Diagrama de fases do carbono amorfo. Os cantos correspondem aos casos de diamante, grafite e hidrocarbonetos. Adaptado de [18].**

O procedimento adotado para a preparação dos filmes de DLC foi o de deposição de laser pulsado e o alvo utilizado foi HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) em vácuo ( $5 \times 10^{-6}$  Torr). Um forno elétrico foi usado para promover o tratamento térmico à temperaturas de tratamento térmico (HTT's – Heat Treatment Temperatures) de 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200 e 2400°C. Enquanto o tratamento térmico acontecia, as amostras foram mantidas dentro de um tubo de grafite sob atmosfera de argônio (gás inerte com 99,999%) fluindo a 1 l/min. Estas amostras foram fornecidas pelo professor Dr. Luiz Gustavo Cançado, tendo sido preparadas no laboratório do professor Dr. Toshiaki Enoki do Tokyo Institute of Technology, no Japão. As hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  estão presentes nas amostras antes do tratamento térmico, mas a fase  $sp^3$  é extinta para HTTs acima de 1600°C pois para além disso o material passa a corresponder a agregados de cristais nanografiticos [17], [69]. Foram utilizadas ainda dados correspondendo à amostras de carbono amorfo tetraédrico com hidrogênio (ta-C:H) que passou por tratamento térmico a variadas temperaturas, da referência [68].

### 4.3 PROCEDIMENTOS DE COLETA DE DADOS

Devido às várias formas de deposição da MOS e diversas condições de carbonização da mesma durante o tempo, assume-se que existe uma variedade de formas estruturais na qual o BC deve se apresentar, possuindo diferenças dentro de um mesmo sítio de TPI. Com o objetivo de promover uma melhor caracterização das formas carbonosas presentes em cada sítio, para cada amostra de TPI, foram obtidos espectros de três regiões diferentes, e em cada região foram tirados dez espectros, focando sempre em regiões que visualmente apresentavam indícios de serem pedaços de carvão. Um exemplo desse mapeamento pode ser visto na Fig. 4.3. A Fig. 4.3 (a) é uma fotografia de um ponto focalizado na amostra. A Fig. 4.3 (b) corresponde à uma das áreas mapeadas, sendo a região escura a que apresenta indícios de ser formas de carbono. Já a Fig. 4.3 (c) corresponde aos espectros Raman obtidos nos pontos indicados, onde espectros semelhantes ao número “1” não foram considerados por não indicarem diretamente a presença de formas de carbono (bandas D e G não estão explícitas). Como os espectros das amostras de carvão apresentaram comportamento muito similar, foram obtidos dez para cada amostra. Já no caso dos filmes de DLC, cujas condições de produção são bastante controladas, há maior homogeneidade em suas estruturas, de forma que para cada filme foi tirado um espectro que representa seu comportamento.



**Fig. 4.3 Imagem (a): fotografia mostrando o foco do laser sobre a amostra de TPI 2. (b): imagem da banda G exemplificando o mapeamento realizado em uma das regiões da amostra. (c): espectros dos pontos indicados. Os espectros semelhantes ao 1 não foram considerados nos ajustes.**

#### 4.4 ASPECTOS FÍSICOS E QUÍMICOS – CIÊNCIA DOS SOLOS

As observações de campo realizadas nas TPI's, de um ponto de vista da ciência dos solos, inclui aspectos físicos e químicos que são bons indicadores de fertilidade e nutrição das plantas. Um balanceamento do tamanho de partículas proporciona uma maior capacidade de reter água e desenvolvimento adequado das raízes das plantas no aspecto físico. Nessa perspectiva, a TPI 3 é a que apresenta a melhor textura<sup>3</sup> (franco argiloso arenoso) e melhor capacidade de retenção de água, seguida pela TPI 1 (franco arenoso). A textura é média a arenosa na TPI 2, proporcionando uma capacidade de retenção de água inferior durante a estação seca.

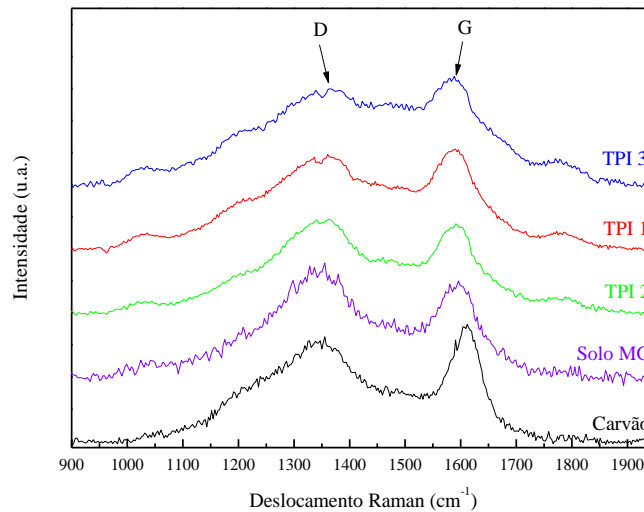
<sup>3</sup> Um diagrama explicitando a classificação granulométrica dos solos está presente nos anexos, na Fig. 9.1

Do ponto de vista do aspecto químico, sabe-se que um pH entre 5.7 e 6.5, atuando em conjunto com uma boa proporção de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, S) e micronutrientes (Zn, Mn, Mo e B), são indicadores de solos mais produtivos e todas as amostras de TPI's utilizadas neste trabalho apresentam bons indicadores químicos. Estas informações foram fornecidas pelo Dr. Newton Falcão, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ESPECTRO RAMAN DAS TPI'S

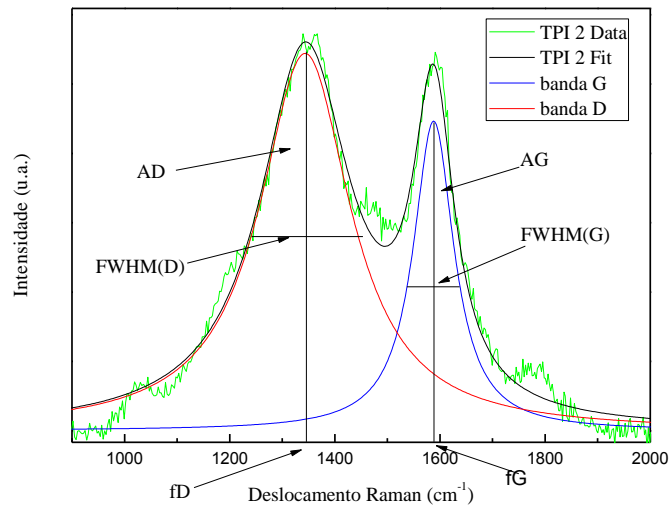
A Fig. 5.1 mostra um exemplo de um espectro típico das amostras de TPI (os três espectros na posição superior), de uma amostra de solo de Minas Gerais, na região de Belo Horizonte (indicada por Solo MG) e do carvão (espectro na posição inferior). A banda D (induzida por defeito) próxima a  $1350\text{ cm}^{-1}$  e o modo de estiramento tangencial, a banda G, próxima a  $1580\text{ cm}^{-1}$  estão presentes nos espectros. Os picos são bastante alargados, o que é característico de materiais de carbono amorfo [70]. Existe uma grande sobreposição entre os picos das bandas D e G na amostra TPI 3, seguida pela TPI 1. Uma melhor distinção dos picos existe na TPI 2 e no Solo MG, com um espectro mais similar ao do carvão.



**Fig. 5.1** Espectro típico obtido de amostras de TPI, solo MG e carvão (ver legenda). Os picos das bandas D e G estão indicados.



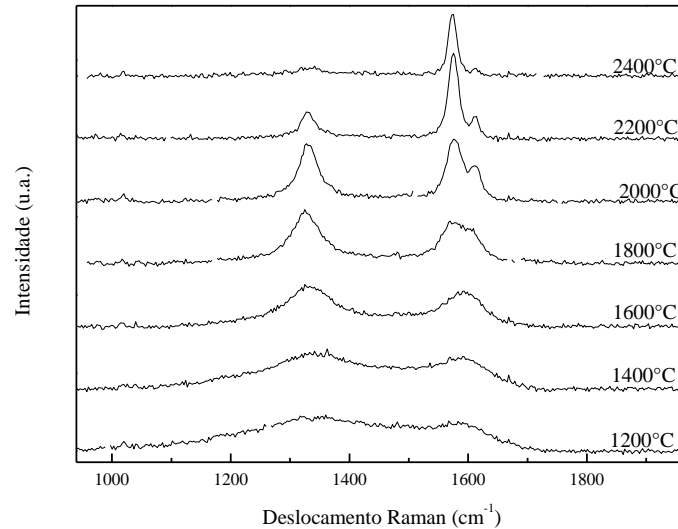
A forma das bandas pode ser analisada por um conjunto de variáveis que indicam o grau de cristalinidade ou amorfização dos materiais carbonáceos [58]. A Fig. 5.2 mostra um exemplo do procedimento de ajuste adotado usando dois picos em forma de Lorentzianas, feito nos espectros de TPI, onde se define os parâmetros que são usados nesse trabalho, sendo eles área integrada (A), frequência (f) e largura do pico a meia altura (FWHM, do Inglês *full-width at half maximum*) para as bandas G e D.



**Fig. 5.2.** Exemplo do procedimento de ajuste usando dois picos em forma de Lorentzianas. Os parâmetros utilizados, como a área integrada das bandas D e G (AD e AG, respectivamente) são definidas.

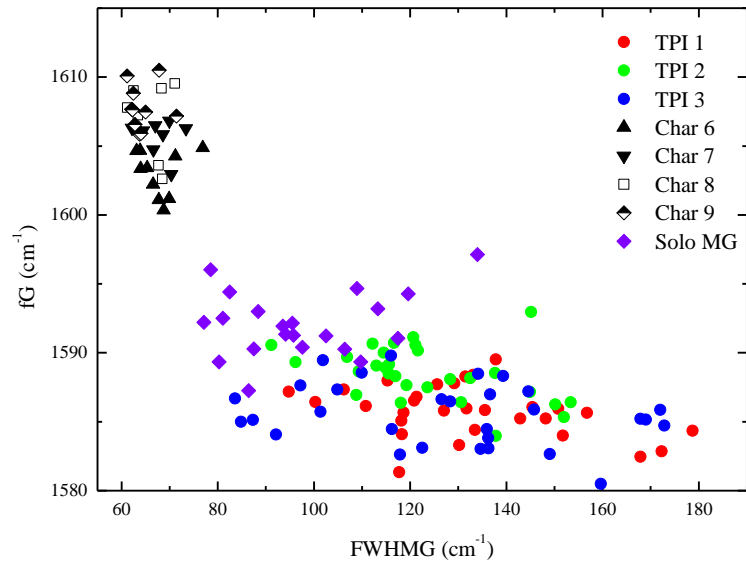
Os ajustes feitos sobre os espectros dos filmes de DLC foram análogos ao procedimento descrito anteriormente, porém agora ajustando ainda o pico da banda D', originada de um processo intravale de dupla ressonância [67] e que surge para HTT's (temperaturas de tratamento térmico, do Inglês *Heat Treatment Temperatures*) acima de 1800°C. Os espectros desses filmes podem ser vistos na Fig. 5.3. Para temperaturas superiores a 2400°C, o pico da banda D praticamente desaparece nesses filmes, configurando em um espectro típico de HOPG. Este caso não foi considerado no presente trabalho, pois não representa uma possibilidade a ser comparada com os casos encontrados nas amostras de TPI's, onde o carbono deve se apresentar em formas menos organizadas.

Além disso serão incluídas nas análises resultados de espectroscopia Raman em carbono amorfo tetraédrico hidrogenado, submetido a tratamento térmico até 1000°C, para expulsão do hidrogênio, retirado da referência [68]. As análises dos espectros e a comparação entre as amostras pode ser vista a seguir.

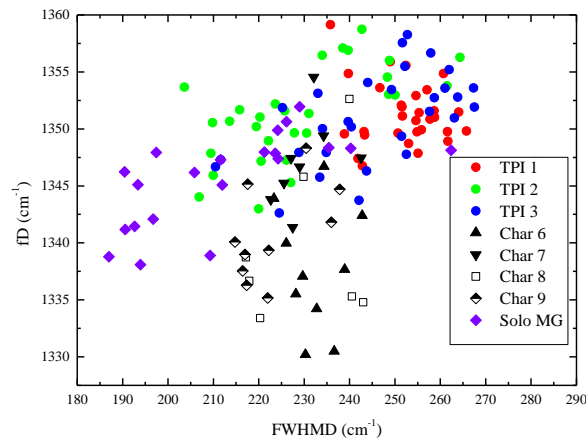


**Fig. 5.3** Espectros dos filmes de DLC em HTT's crescentes, de 1200°C à 2400°C.

No gráfico da Fig. 5.4, observa-se a posição do pico da banda G e sua largura, e é possível ter uma diferenciação perceptível entre as amostras. As amostras de TPI's 1 e 3 (símbolos vermelhos e azuis, respectivamente) apresentam uma sobreposição em seus dados, tendo um comportamento bastante semelhante, com frequência da banda G mais baixa e apresentando uma largura de banda maior. Logo em seguida, com um acréscimo na frequência da banda G e uma largura de banda ligeiramente menor, tem-se a TPI 2 (símbolos verdes), seguida então pelo Solo MG, indo na direção do carvão vegetal (Char 6, 7, 8 e 9, com símbolos em preto).



**Fig. 5.4  $f_G$  VS. FWHM(G):** largura a meia altura do pico da banda G (FWHM(G)) e frequência do mesmo pico ( $f_G$ ).



**Fig. 5.5  $f_D$  VS. FWHM(D):** largura a meia altura do pico da banda D (FWHM(D)) e frequência da mesma banda ( $f_D$ ).

Por completudeza, o gráfico da Fig. 5.5 representa a posição do pico da banda D em termos da largura à meia altura da mesma banda. Neste gráfico observa-se que a posição do pico da banda D não apresenta diferença considerável que seja suficiente para separar as amostras e,

então, não é dispersivo. A largura a meia altura também não é capaz de promover grande diferenciação. Consequentemente a banda D, isoladamente, não serve como parâmetro de análise.

Tendo consciência das observações feitas anteriormente, é possível perceber que os parâmetros obtidos dos espectros Raman, quando escolhidos convenientemente, podem fornecer uma forma de separar as amostras de TPI's da amostra de Solo MG e, de forma ainda mais perceptível, das amostras de carvão vegetal. Sob o ponto de vista da ciência dos solos, as amostras TPI 1 e TPI 3 apresentam características bastante semelhantes, sendo consideradas as mais férteis. Na análise dos parâmetros provenientes do Raman, estes solos sempre se apresentam bastante próximos, com comportamento similar. Assim, a espectroscopia Raman pode ser mais uma ferramenta utilizada para o estudo de formas de carbono presentes no solo.

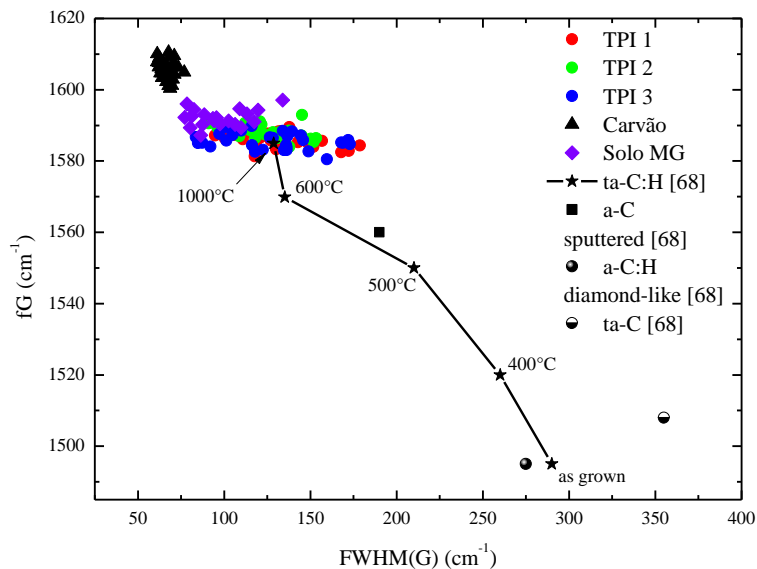
## 5.2 PROPORÇÃO DE LIGAÇÕES: RAZÃO $sp^2/sp^3$

O grafite e o diamante são formas de carbono dominadas por redes de ligações tetraédricas  $sp^3$  e hexagonais  $sp^2$ , respectivamente. Porém entre estes casos extremos existem carbonos desordenados com as mais variadas proporções  $sp^2/sp^3$ . Além disso, materiais com razão  $sp^2/sp^3$  semelhante mas que apresentam um grau de aglomeração da fase  $sp^2$  diferenciado podem apresentar uma estrutura eletrônica diferente, principalmente para materiais dominados pela hibridização  $sp^2$  [18], [69]. Através de tratamentos específicos pode-se passar de uma estrutura para outra (por exemplo, pelo tratamento térmico, onde ligações do tipo  $sp^3$  podem ser progressivamente convertidas em  $sp^2$ ).

Considerando amostras de carbono amorfo tetraédrico na presença de hidrogênio (ta-C:H) tratadas à diferentes HTT's em conjunto com as TPI's e carvões estudados neste trabalho tem-se o gráfico da Fig. 5.6. Estruturalmente, as amostras de TPI's e carvões, quando comparadas à outras variedades de carbonos mais amorfos, são mais organizadas. O ta-C:H sem tratamento térmico apresenta uma frequência para a banda G bastante baixa e, com o aquecimento, o hidrogênio é progressivamente liberado, aumentando a posição da banda G. Para a temperatura de 600°C, tem-se o processo de expulsão do hidrogênio e o início da conversão de  $sp^3$  em  $sp^2$ . A 1000°C, a estrutura já é bastante semelhante à encontrada nas amostras de solos. Comparando os

dados das TPI's com os dados dos ta-C:H sob tratamento térmico, fica evidente a predominância de estruturas tipo  $sp^2$  no carbono das TPI's.

Este tipo de estudo é interessante no sentido de que pode-se desenvolver estratégias para modificar um material de carbono existente, com o objetivo de deixá-lo da maneira mais semelhante possível às formas de carbono altamente estáveis encontradas nas TPI's. Torna-se então possível estudar os limites mais convenientes de estruturas carbonáceas que satisfaçam as condições necessárias para garantir a estabilidade do carbono no solo e, ao mesmo tempo, assegurar a sua reatividade que promove a retenção dos nutrientes.

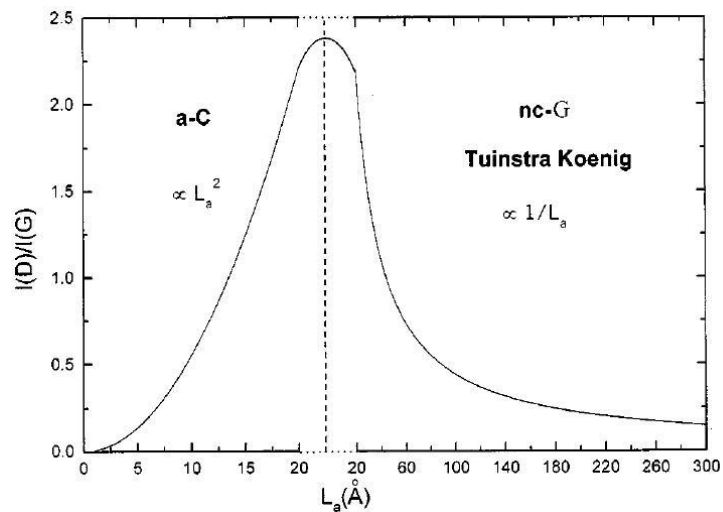


**Fig. 5.6**  $fG$  VS.  $FWHM(G)$ : posição e largura a meia altura da banda G para as amostras deste trabalho e de outras formas de carbono da referência [68].

### 5.3 ANÁLISE DO TAMANHO DE CRISTALITO ( $L_a$ )

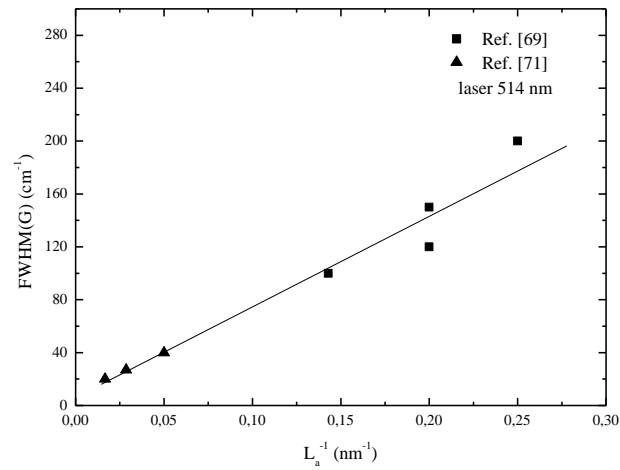
É possível relacionar a razão entre as áreas integradas dos picos das bandas G e D e o tamanho de cristalito  $L_a$  apresentado por uma amostra de carbono  $sp^2$ . Esta curva é descrita na literatura como apresentando o aspecto que pode ser visto na Fig. 5.7 (neste caso, a razão é entre

as intensidades dos picos das bandas D e G). Em 1970, Tuinstra e Koenig [16] perceberam que, para o grafite, a razão  $I(D)/I(G)$  varia inversamente com o tamanho do cristalito ( $L_a$ ), regime este descrito pelo lado direito da Fig. 5.7. Porém, esta relação não descreve o regime em que  $L_a$  vai para zero. Para carbonos amorfos (na figura correspondem aos valores de  $L_a < 2$  nm), tem-se indícios de que  $I(D)/I(G)$  é proporcional à  $L_a^2$  [18]. Uma vez que o pico da banda G é atribuído à todos os sítios  $sp^2$  e a banda D é proveniente apenas das estruturas aromáticas compostas por seis átomos de carbono,  $I(D)/I(G)$  irá apresentar valores decrescentes com a diminuição do número de anéis aromáticos por cristalito e o aumento da presença de cadeias lineares. Desta forma  $I(D)/I(G)$  maior indica, para o grafite nanocristalino, um grau de desordem superior, enquanto que para o carbono amorfo, traduz menor amorfização (maior ordenamento).



**Fig. 5.7** Variação da razão entre as intensidades dos picos das bandas D e G ( $I(D)/I(G)$ ) com o tamanho do cristalito  $L_a$ . A transição entre os regimes de carbono amorfo e grafite nanocristalino está indicada [18].

Na literatura também podemos retirar dados para relacionar o tamanho do cristalito  $L_a$  com a largura a meia altura da banda G (FWHM(G)). Para os filmes de DLC, temos o gráfico da Fig. 5.8 (dados retirados das referências [69] e [71]).

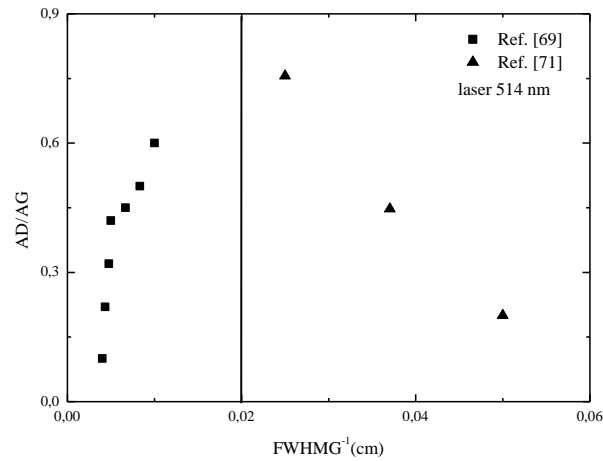


**Fig. 5.8 FWHM(G) VS.  $L_a^{-1}$ :** largura a meia altura do pico da banda G (FWHM(G)) e inverso do tamanho do cristalito ( $L_a^{-1}$ ).

Para este caso, tem-se aproximadamente:

$$FWHM(G) \cong 730L_a^{-1} \quad (5.3.1)$$

Como a FWHM(G) e  $L_a^{-1}$  guardam uma relação linear, a FWHM(G) dá informações sobre o tamanho do cristalito de cada amostra analisada, sendo que quanto maior a largura a meia altura, menor é o tamanho do cristalito. Assim, é possível reconstruir o gráfico relacionando a razão entre as áreas integradas das bandas D e G (AD/AG) e o tamanho do cristalito, agora substituído pelo inverso da largura a meia altura FWHM(G):

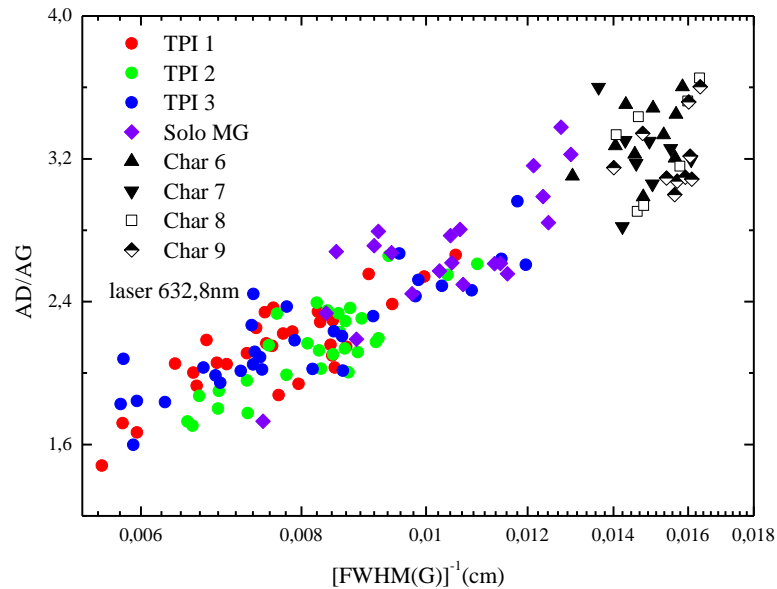


**Fig. 5.9 AD/AG VS.  $[FWHM(G)]^{-1}$ : razão entre as áreas integradas dos picos das bandas D e G (AD/AG), e inverso da largura a meia altura do pico da banda G  $[FWHM(G)]^{-1}$ , respectivamente.**

Pelo aspecto da curva sabemos que as amostras de DLC utilizadas neste trabalho (as mesmas utilizadas pela referência [71]) encontram-se à direita da linha no gráfico da Fig. 5.7 ( $[FWHM(G)]^{-1} > 0,02$ ), sendo classificadas como nanografite. Este tipo de análise é completamente análoga para experimentos realizados com outras linhas de laser.

Para as amostras de TPI's, solo MG e carvões, obtém-se o gráfico da Fig. 5.10. Os valores relativos à razão AD/AG entre os dados da literatura e os dados das amostras apresentam uma diferença (razão AD/AG mais alta para as amostras medidas) que se dá devido ao fato de que a aquisição dos dados foi feita utilizando linhas de laser diferentes (514 nm no primeiro e 632,8 nm no segundo).





**Fig. 5.10 AD/AG VS.  $[\text{FWHM}(\text{G})]^{-1}$ : razão entre as áreas integradas dos picos das bandas D e G ( $\text{AD}/\text{AG}$ ) e o inverso da largura a meia altura ( $[\text{FWHM}(\text{G})]^{-1}$ ) para as amostras tratadas neste trabalho.**

Como pode ser observado, existe uma relação aproximadamente linear entre  $\text{AD}/\text{AG}$  e  $[\text{FWHM}(\text{G})]^{-1}$ , sendo  $[\text{FWHM}(\text{G})]^{-1}$  é proporcional a  $L_a$ . Desta forma, pode-se concluir que as amostras de TPI's, carvões e solo MG encontram-se do lado esquerdo da curva do gráfico da Fig. 5.7, e também dos dados da literatura (Fig. 5.9) ( $[\text{FWHM}(\text{G})]^{-1} < 0,02$ ), correspondendo ao regime de carbono amorfo (a-C) em diferentes estágios de amorfização. O carvão vegetal pode ser tomado como o mais organizado estruturalmente, uma vez que apresenta (com relação às outras amostras) um tamanho de cristalito maior. Em seguida tem-se o solo MG, com domínios menores e portanto menos organizado. Por último pode-se observar as amostras de TPI, primeiro a TPI 2 e posteriormente TPI 1 e TPI 3. As formas de carbono encontradas nesses solos são as que apresentam menor tamanho de cristalito e, portanto, uma maior desordem estrutural, sendo mais amorfas que o carvão produzido em laboratório, por exemplo.

#### 5.4 O MODELO DE “BORDA ESPECÍFICA” ( $\delta$ )

Como dito anteriormente, um dos parâmetros utilizados para classificar a fertilidade dos solos é a Capacidade de Troca de Cátions (CTC). A oxidação do *Black Carbon* (BC) promove o surgimento de ligações desfeitas na periferia do material, e isto possibilita a ligação do carbono a outros elementos, constituindo um mecanismo de fixação de nutrientes. Considerando a informação obtida da largura da banda G sobre o tamanho dos cristalitos encontrados nas amostras, foi possível elaborar o modelo de “Borda Específica” para procurar quantificar a propensão de uma dada amostra a realizar ligações. A idéia está fundamentada no cálculo da “densidade de borda”  $\delta$ . Considerando que um cristalito assuma uma forma quadrada, cujo lado é  $L_a$ , sua área é dada por  $A = L_a^2$  e o perímetro, por  $P = 4L_a$  (veja a Fig. 5.11 (a)). Com isso, a densidade de borda é dada por:

$$\delta = \frac{P}{M}, \quad (5.4.1)$$

onde  $M$  é a massa do material em questão, e  $M = \rho.A$ , sendo  $\rho$  a densidade de massa de átomos de carbono por unidade de área. Na Fig. 5.11 (b), temos o desenho da rede real do grafeno, e podemos determinar essa densidade dividindo a massa de dois átomos de carbono que compõem a célula primitiva pela área do losango indicado.  $L$  é o lado desse losango ( $L=2,4612 \times 10^{-10}$  m). Realizando este cálculo temos o valor de:

$$\rho = 7,6 \times 10^{-7} \left( \frac{Kg}{m^2} \right). \quad (5.4.2)$$

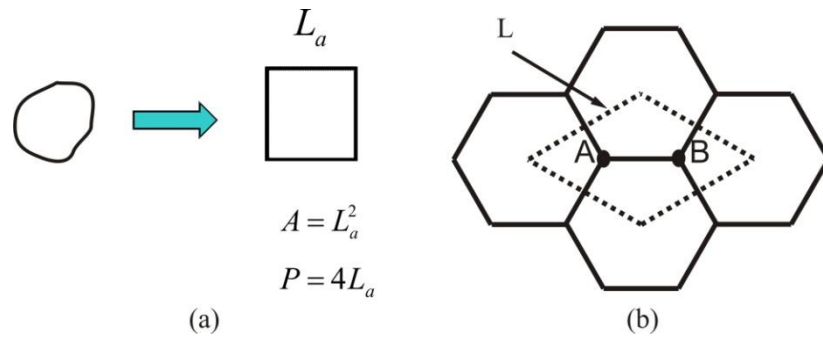


Fig. 5.11 na letra(a) encontra-se a aproximação de cristalito quadrado e em (b) está desenhada a célula primitiva utilizada para calcular a densidade  $\rho$ .

Substituindo na eq. (5.4.1) temos:

$$\delta = \frac{4}{L_a \rho}. \quad (5.4.3)$$

Observando o gráfico de  $\text{FWHM}(G)$  vs  $L_a^{-1}$  para os dados retirados da literatura (referências [69] e [71], com laser de 514 nm), vemos que a reta determinada pelo fit linear dos três primeiros pontos (mesmos DLC's utilizados aqui) determina bem o comportamento para os dados com menor  $L_a$  (quadrados). Assim sendo, podemos fazer o mesmo gráfico para os DLC's medidos com o laser de 632,8 nm:

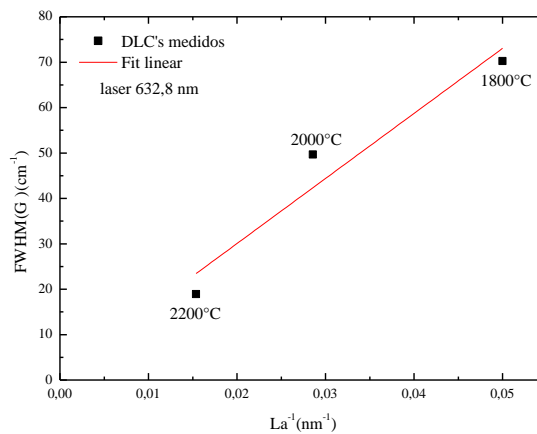


Fig. 5.12  $\text{FWHM}(G)$  VS.  $L_a^{-1}$ : razão entre a largura a meia altura do pico da banda G ( $\text{FWHM}(G)$ ) e o inverso do tamanho do cristalito ( $L_a^{-1}$ ), respectivamente, para dados de DLC medidos neste trabalho.

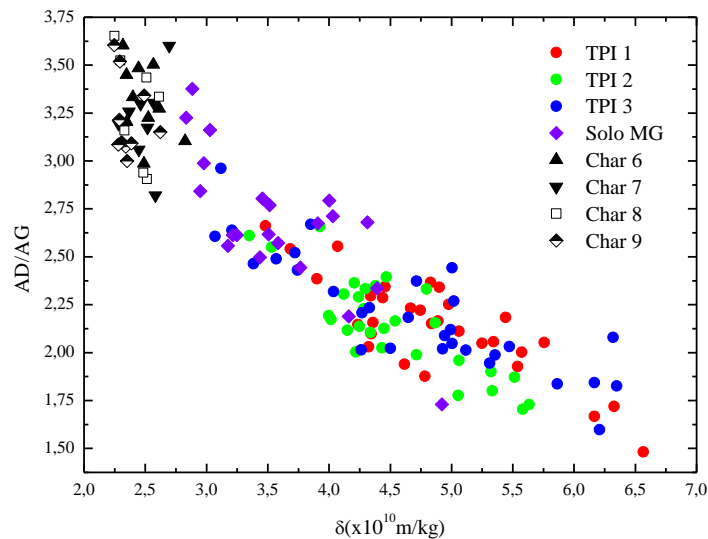
onde tem-se, aproximadamente:

$$FWHM(G) \cong 1433(L_a)^{-1} \quad (5.4.4)$$

Possuindo esta relação, podemos isolar  $L_a$  e então substituir na eq. (5.4.3) chegando a:

$$\delta = 3,6728 \cdot 10^{12} FWHM(G) \left( \frac{m}{Kg} \right) \quad (5.4.5)$$

obtendo assim a densidade de borda de cada região das diferentes amostras. Graficamente, temos



**Fig. 5.13 AD/AG VS.  $\delta$ : razão entre as áreas integradas dos picos das bandas D e G (AD/AG) e a densidade de borda (borda específica,  $\delta$ ) de cada amostra analisada neste trabalho.**

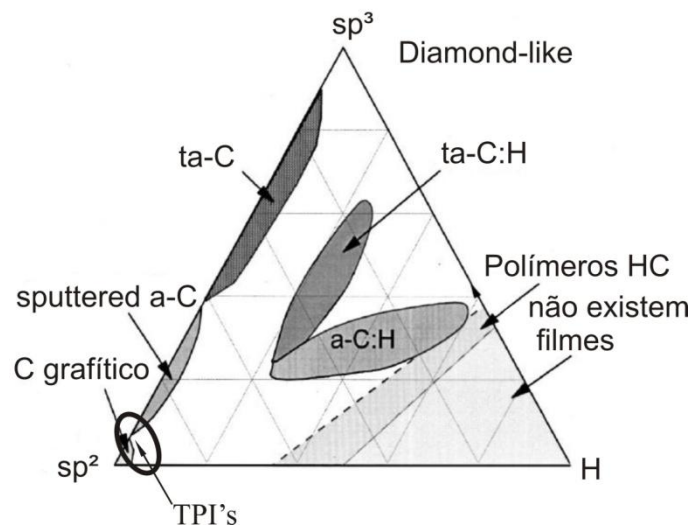
Com esta análise é possível perceber que a maior borda específica é aquela encontrada nas formas de carbono presentes nas amostras de TPI's, sendo então seguidas pelo solo MG e, por último, pelo carvão vegetal. Por exemplo, o valor estimado para a borda específica do anel benzênico, onde  $L_a$  vale aproximadamente  $L$  (Fig. 5.11 (b)), é da ordem de  $10^{16}$  (m/kg).

As estruturas de carbono presentes nas amostras de TPI são diferentes daquelas encontradas no carvão produzido no laboratório, mostrando uma maior borda específica. Isto

pode ser relacionado com o processo de degradação do carvão presente nos solos de TPIs. Este fator é importante para a melhoria da fertilidade do solo, uma vez que a oxidação de anéis aromáticos dá origem a ligações “partidas” e então existe a possibilidade de aumentar a capacidade de troca de cátions dos solos através de ligações químicas com nutrientes que anteriormente eram lixiviados do solo [1]. Por outro lado, a preservação de parte das estruturas aromáticas é responsável pela prolongada estabilidade contra a degradação promovida por microorganismos, existindo um equilíbrio entre esses dois aspectos. Assim sendo, um material com uma proporção elevada de ligações tipo  $sp^3$  não satisfaz a estrutura buscada. As amostras de TPI's mostraram diferentes graus de organização estrutural, indo do carvão (a referência), passando pela amostra de solo mais organizada (Solo MG), e depois pela TPI2 (segundo análises de ciências do solo, a menos produtiva) até a de maior borda específica (e mais produtiva delas, a TPI 3).

## 6 CONCLUSÕES

Os espectros Raman apresentam diferentes fases para diferentes TPI's, sendo capazes de distinguir as mesmas do carvão vegetal preparado em laboratório. Este carvão foi feito sob condições controladas e, apesar dessas condições procurarem reproduzir as características típicas de criação das formas de carbono presentes nas TPI's, sua estrutura é diferente. Foram estudados ainda filmes de DLC tratados termicamente a diversas temperaturas, utilizados aqui para procurar fornecer uma visão sobre a estrutura do material de carbono em questão. No diagrama de fases da Fig. 6.1, as TPI's poderiam ocupar a posição indicada pela seta.



**Fig. 6.1 Diagrama de fases do carbono amorfo, indicando possível posição ocupada pelas formas de carbono encontradas nas TPI's. Adaptado de [18].**

A espectroscopia Raman pode, então, ser utilizada como uma ferramenta importante para a análise da estrutura do carbono presente nos solos. Uma vez que a fertilidade e resiliência estão profundamente relacionadas a essa forma alotrópica do carbono, esta técnica pode dar uma contribuição valiosa para direcionar as tentativas de reprodução deste material em laboratório. Pode-se então gerar novas oportunidades de desenvolvimento regional para os pequenos agricultores e, em uma escala maior, dar origem a alternativas sustentáveis para a agricultura e estoque de carbono em uma forma estável no solo.

## 7 PERSPECTIVAS

Deve-se ter em mente que o modelo aqui proposto tem sido utilizado com sucesso para carbonos amorfos e carbonos amorfos com hidrogênio em filmes finos, e que para o caso das TPI's está servindo como uma primeira idéia. Porém, é bastante aceitável o fato de haverem possíveis modificações a serem implementadas nesta descrição, uma vez que mesmo na Fig. 6.1 não se leva em conta o grau de aglomeração da fase  $sp^2$ , dentre outros fatores como a presença de outros elementos. Como perspectivas para este trabalho, temos a realização de outras formas de caracterização das amostras de solos das TPI's para tentar qualificar melhor o estágio de organização em que se encontra o carbono. Em visita realizada recentemente ao INMETRO, foram realizados diversos experimentos. Como ficou decidido em um primeiro momento, o foco foi olhar para a amostra de carvão “catado” (separado) do sítio de TPI 3 e também para uma das amostras de carvão vegetal (Char 7). Uma primeira visão do que foi feito até o momento é a seguinte:

- DSC (Differential Scanning Calorimetry): foram realizados experimentos para as amostras TPI 1, TPI 2 e TPI 3 pulverizadas e em bloco (DSC do solo sem nenhum tratamento), da amostra de carvão separado da amostra de TPI 3, pulverizada e em bloco e da amostra de carvão vegetal Char 7. Como resultado tem-se que o carbono presente nas amostras TPI 1 e TPI 3 apresentam uma temperatura de oxidação para seu penúltimo evento superior à temperatura apresentada pela amostra TPI 2, o que pode ser ligado à existência de uma forma mais estável de carbono. Amostras de carvão vegetal e catado foram separadas e deixadas para realizar medidas de BET.
- FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy): foram realizadas medidas em amostras de solo TPI 3, MG soil e carvão vegetal Char 7. O carvão vegetal não apresentou bandas específicas, enquanto que nos solos ficaram evidentes as fases de quartzo e caulinita, além de outras bandas que ainda não foram identificadas. Nesse sentido há necessidade de estudo da literatura para obter maiores conclusões.
- EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy): duas amostras (uma de carvão vegetal e outra de uma região interior do carvão “catado”) foram preparadas (cortadas) e se encontram prontas para realizar o experimento de EELS.

- XRD (X-Ray Diffraction): foram realizados experimentos nas amostras de TPI 3, no carvão “catado” (pulverizado e também em bloco) e na amostra de carvão vegetal Char 7. Na amostra de carvão “catado” pulverizado, foram encontradas basicamente fases de quartzo, silicatos de alumínio e uma fase que segundo a literatura parece corresponder à hidroxiapatita  $(x\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}\cdot y\text{CaHPO}_4\cdot z\text{CaCO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O})$  [72], [73], presente principalmente em resíduos de ossos, mas não apareceu no espectro dos blocos de carvão “catado”. Isso pode ser devido ao fato de que com o material pulverizado (mais homogêneo) tenha se tornado possível detectar essa fase, enquanto que no bloco em específico que foi analisado ele não estava presente. Uma medida sem o monocromador do espectrômetro foi realizada para procurar ganhar intensidade no sinal. O próximo passo é realizar medidas da hidroxiapatita pura. O objetivo é comparar com os dados das amostras e verificar se realmente não corresponde a fases de carbono, que são esperadas justamente na posição em que se encontram esses picos. Foi encontrado um sinal mal resolvido, bastante alargado entre os picos de quartzo, que talvez possa ser relacionado a fases de carbono, sendo que estas não ficaram explícitas nos espectros. A caulinita  $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^-)$ , o quartzo ( $\text{SiO}_2$  em uma estrutura trigonal composta por tetraedros) e a hidroxiapatita apresentam-se intensos, podendo estar “mascarando” as fases de carbonos a serem observadas. Uma nova idéia seria realizar uma separação granulométrica da amostra de solo. Com isso seria possível identificar em qual fração se encontram concentradas as formas de carbono (por exemplo, pelo DLC, oxidando e descobrindo em qual fração existe mais carbono, por perda de massa) e então realizar novamente o experimento de XDR, tentando evitar a fase com mais quartzo.
- Raman em outras linhas de laser: espectros foram obtidos para as amostras de carvão “catado” pulverizado e em bloco, carvão vegetal, para a amostra MG soil (amostra de solo de Minas Gerais). Ainda foram analisados os resíduos de DSC da amostra de carvão catado da TPI 3. Os espectros nas linhas 514 e 488 nm não apresentaram grande diferença visual em seu aspecto para a amostra de carvão “catado”. Para o carvão vegetal parece haver uma dispersão mais nítida do pico da banda G, e também para o carvão do MG soil. Os espectros dos resíduos de DLC não apresentaram picos específicos. Ainda foram obtidos espectros indo de 0 a  $3500\text{ cm}^{-1}$  das amostras para verificar a existência de picos característicos de outras substâncias (como da hidroxiapatita, por exemplo). Porém apenas



foram observados picos diferentes em um dos espectros, isso possivelmente porque estávamos focando em partículas que tinham aspecto de carvão nas amostras. Estes picos não correspondem às fases de óxidos de ferro, que apresentam uma profusão de picos nessa região [74]. São semelhantes à bandas apresentadas por hidroxiapatita, porém outros modos não são observados aqui [73].

- SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy): os experimentos realizados revelaram uma diferença marcante entre a razão O/C entre as formas de carbono proveniente da TPI e do carvão vegetal. Para o carvão vegetal foi observada grande preservação das estruturas presentes no vegetal de origem, com nitidez. Já para o carbono da TPI as imagens não foram tão nítidas, pois o material parece ser menos condutor. O carvão vegetal apresenta uma razão O/C extremamente pequena comparando ao carvão proveniente da TPI, e não há presença nítida de outros elementos. Já para o carvão “catado”, a razão O/C é bem maior, apresentando ainda elementos como Mg, Ca, Fe, Al e Si, e também foram obtidos mapas desses elementos em partes específicas da amostra. Estas observações de razão O/C são qualitativas, só levando em conta o aspecto das medidas de SED.

## 8 BIBLIOGRAFIA

1. GLASER, B. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Phil. Trans. R. Soc. B**, v. 362, p. 187-196, 2007.
2. SMITH, N. J. H. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. **Annals of the Association of American Geographers**, v. 70, n. 30, p. 553-566, 1980.
3. GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. **Biol Fertil Soils**, v. 35, p. 219-230, 2002.
4. LIANG, B. et al. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. **Soil Sci. Soc. Am. J**, v. 70, p. 1719-1730, 2006.
5. CHENG, C. H.; LEHMANN, J. Ageing of black carbon along a temperature gradient. **Chemosphere**, v. 75, p. 1021-1027, 2009.
6. HAUMAIER, L.; ZECH, W. Black carbon-possible source of highly aromatic components of soil. **Org. Geochem.**, v. 23, n. 3, p. 191-196, 1995.
7. NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.
8. GLASER, B. et al. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture. **Naturwissenschaften**, v. 88, p. 37-41, 2001.
9. LEHMANN, J.; RONDON, M. Bio-Char Soil Management on Highly Weathered Soils in the Humid Tropics. In: UPHOFF, N., et al. **Biological Approaches to Sustainable Soil System**. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2006. Cap. 36, p. 517-530.
10. STEINER, C. et al. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant Soil**, v. 291, p. 275-290, 2007.
11. LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, p. 143-144, 2007.
12. LAL, R. Sequestration of atmospheric CO<sub>2</sub> in global carbon pools. **Energy Environ. Sci.**, v. 1, p. 86-100, 2008.
13. SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. [S.l.]: Imperial College Press, 1998.
14. REICH, S.; THOMSEN, C.; MAULTZSCH, J. **Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties**. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
15. JORIO, A. et al. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. [S.l.]: WILEY VCH Verlag, 2010.
16. TUINSTRAL, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **J. Chem. Phys.**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.

- 17 CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of . nanographite by Raman spectroscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 163106-1 - 163106-3, 2006.
- 18 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and . amorphous carbon. **Phys. Rev. B**, v. 61, n. 20, p. 14 095-14 107, 2000.
- 19 SOMBROEK, W. Amazon landforms and soils in relation to biological diversity. **Acta . Amazônica**, v. 30, p. 81-100, 2000.
- 20 FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: . <<http://www.fao.org/>>. Acesso em: Janeiro de 2011.
- 21 TEIXEIRA, W. G. et al. **As Terras Pretas de Índio da Amazônia\_ Sua Caracterização e . Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas**. CD-ROM. ed. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009.
- 22 CUNHA, T. J. F. **Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta de Índio)**. . Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, p. 123. 2005.
- 23 EMBRAPA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DOS SOLOS. **Sistema brasileiro de . classificação de solos**. Embrapa - Serviço de Produção de Informação. Brasília, p. 412. 2006.
- 24 WOODS, W. I. et al. **Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision**. [S.l.]: Springer, . 2009.
- 25 LEHMANN, J. et al. **Amazonian Dark Earths: Origin, properties, management**. New York: . Kluwer Academic Publishers, 2004.
- 26 GLASER, B. et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian . Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 669-678, 2000.
- 27 SOMBROEK, W. Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks. In: LEHMANN, J.; . KERN, D. C.; GLASER, B. **Amazonian Dark Earths: origin, properties and management**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2003. Cap. 7, p. 125.
- 28 MANN, C. C. The Real Dirt on Rainforest Fertility. **Science**, v. 297, p. 920-922, 2002.
- 29 GLASER, B. et al. Soil Organic Matter Stability in Amazonian Dark Earths. In: J, L. . **Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003. Cap. 8, p. 141-158.
- 30 FALCÃO, N. P. S. **Apresentação de slides de seminário apresentado no INMETRO**, . 2009.
- 31 USDA. **United States Department of Agriculture**. Disponível em: <<http://soils.usda.gov/>>. . Acesso em: Janeiro de 2011.
- 32 PIETIKÄINEN, J.; KIIKKILÄ, O.; FRITZE, H. Charcoal as a habitat for microbes and its . effect on the microbial community of the underlying humus. **Oikos**, v. 89, p. 231-242, 2000.
- 33 STEINER, C. et al. Microbial Response to Charcoal Amendments of Highly Weathered Soils . and Amazonian Dark Earths in Central Amazonia - Preliminary Results. In: GLASER, B.; WOODS, W. I. **Amazonian Dark Earths: Explorations in Time and Space**. [S.l.]: Springer, 2004. Cap. 15, p. 195-212.
- 34 TSAI, S. M. et al. The Microbial World of Terra Preta. In: WOODS, W. I., et al. **Amazonian . Dark Earths: Wim Sombroek's vision**. [S.l.]: Springer Science, 2009. Cap. 15, p. 299-307.

- 35 TORSVIK, V.; GOKSOYR, J.; DAAE, F. L. High Diversity in DNA of Soil Bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 3, p. 782-787, 1990.
- 36 MADARI, B. E. et al. Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): Suas Características e Papel na Sustentabilidade da Fertilidade do Solo. In: TEIXEIRA, W. G., et al. **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas**. [S.l.]: Cd-room, 2009. Cap. 13, p. 172-188.
- 37 GLASER, B. et al. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. **Org. Geochem.**, v. 29, n. 4, p. 811-819, 1998.
- 38 SMERNIK, R. J.; SKJEMSTAD, J. O.; OADES, J. M. Virtual fractionation of charcoal from soil organic matter using solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectral editing. **Aust. J. Soil Res.**, v. 38, p. 665-683, 2000.
- 39 SCHMIDT, M. W.; NOACK, A. G. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 14, n. 3, p. 777-793, 2000.
- 40 MASIELLO, C. A. New directions in black carbon organic geochemistry. **Marine Chemistry**, v. 92, p. 201–213, 2004.
- 41 NOVOTNY, E. H. et al. Characterisation of black carbon-rich samples by  $^{13}\text{C}$  solid-state nuclear magnetic resonance. **Naturwissenschaften**, v. 93, p. 447 – 450, 2006.
- 42 MARRIS, E. Black is the new green. **Nature**, v. 442, p. 626-628, 2006.
- 43 LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, v. 447, p. 143-144, 2007.
- 44 NEVES, E. G. et al. The Timing of Terra Preta Formation in the Central Amazon: Archaeological Data from Three Sites. In: GLASER, B.; WOODS, W. I. **Amazonian Dark Earths: Explorations in Space and Time**. [S.l.]: Springer, 2004. Cap. 9, p. 125.
- 45 ANTROTERRA Pty Ltd. **AntroTerra®**. Disponível em: <<http://www.anthroterra.com.au/>>. Acesso em: Janeiro de 2011.
- 46 BLACKCARBON. **BlackCarbon®**. Disponível em: <<http://www.blackcarbon.dk/>>. Acesso em: Janeiro de 2011.
- 47 PACPYRO. **Pacific Pyrolysis®**. Disponível em: <<http://www.pacpyro.com/>>. Acesso em: Janeiro de 2011.
- 48 CARBON zero. **Carbon Zero®**. Disponível em: <<http://www.carbonzero.com/>>. Acesso em: Janeiro de 2011.
- 49 PRO-NATURA. **Pro-Natura International**. Disponível em: <<http://www.pronatura.org/>>. Acesso em: Janeiro de 2011.
- 50 IBI. **International Biochar Initiative**. Disponível em: <<http://www.biochar-international.org/>>. Acesso em: Janeiro de 2011.
- 51 LASERNA, J. An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles. **SpectroscopyNOW**. Disponível em: <<http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/detail.cda?page=2&id=1882&type=EducationFeature&chId=6>>. Acesso em: Janeiro de 2011.
- 52 JORIO, A.; DANTAS, M. S. S.; PIMENTA, M. A. **Apostila sobre espectroscopia Raman - UFMG**.

- 53 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. [S.l.]: Unesp, . 1995.
- 54 CANÇADO, L. G. **Raman Spectroscopy of Nanographites**. Universidade Federal de Minas . Gerais. Belo Horizonte, p. 181. 2006.
- 55 FANTINI, C. **Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento . Raman**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 113. 2005.
- 56 PEREIRA, A. P. G. **Estudo da Interação Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por . Espectroscopia Raman Ressonante**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 110. 2009.
- 57 MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. [S.l.]: Elsevier Science & . Technology Books, 2006.
- 58 ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Mat. Sci. Eng. R**, v. 37, p. 129-281, . 2002.
- 59 Disponível em: <[http://www.wikiwak.com/wak/Carbon\\_chain](http://www.wikiwak.com/wak/Carbon_chain)>. Acesso em: Janeiro 2011.
- 60 Disponível em: . <<http://ms.mvschools.org/teachers/eagle/elements/AWebpage/6shakran/element.html>>. Acesso em: Janeiro 2011.
- 61 Disponível em: <<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1459&lang=pt>>. Acesso em: Janeiro 2011.
- 62 Disponível em: <<https://flaviogimenes.wordpress.com/2011/01/23/2011-onze-desafios-da-quimica/>>. Acesso em: Janeiro 2011.
- 63 GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. **Science**, v. 324, p. 1530, 2009.
- 64 Disponível em: <<http://www.ewels.info/img/science/graphite/>>. Acesso em: Janeiro 2011.
- 65 Disponível em: <<http://www.physorg.com/news114879032.html>>. Acesso em: Janeiro 2011.
- 66 MACIEL, I. O. **Estudo de dopagem em nanotubos de carbono por espectroscopia Raman . ressonante**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 68. 2009.
- 67 THOMSEN, C.; REICH, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. **Phys. Rev. . Lett.**, v. 85, n. 24, p. 5214-5217, 2000.
- 68 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, . and diamondlike carbon. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 075414-1 - 075414-13, 2001.
- 69 TAKAI, K. et al. Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon . system an its heat-treatment effects. **Phys. Rev. B**, v. 67, p. 214202, 2003.
- 70 LOBO, A. O. et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. . **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- 71 CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A. Measuring the absolute Raman cross . section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. **Phys. Rev. B**, v. 76, n. 064304, p. 1-7, 2007.
- 72 LEGEROS, R. Z. et al. Apatite Crystallites: Effects of Carbonate on Morphology. **Science**, v.

- . 155, p. 1409-1411, 1967.
- 73 KRAJEWSKI, A. et al. Synthesis of carbonated hydroxyapatites: efficiency of the substitution and critical evaluation of analytical methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 744–747, p. 221–228, 2005.
- 74 JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 10, p. 2804–2812.
- 75 Disponível em:  
. <<http://ms.mvschools.org/teachers/eagle/elements/AWebpage/6shakran/element.html>>.  
Acesso em: Janeiro 2011.

## 9 ANEXOS

### 9.1 VARIEDADES DE SOLOS E SUAS CARACTERÍSTICAS

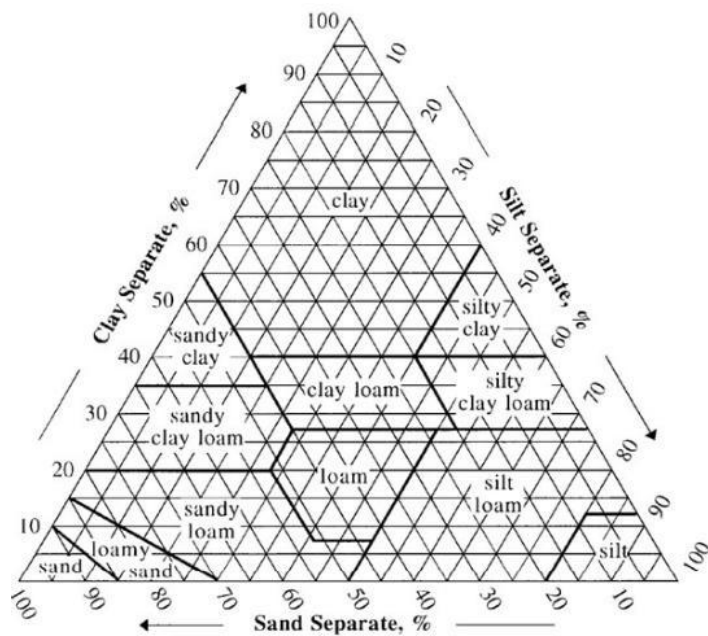
Tab. 9-1 Solos e suas características [20]

<p><b>ACRISOLS</b> Soils with subsurface accumulation of low activity clays and low base saturation</p>	<p><b>ALBELUVISOLS</b> Acid soils with a bleached horizon penetrating into a clay-rich subsurface horizon</p>	<p><b>ALISOLS</b> Soils with subsurface accumulation of high activity clays, rich in exchangeable aluminium</p>
<p><b>ANDOSOLS</b> Young soils from volcanic deposits</p>	<p><b>ANTHROSOLS</b> Soils in which human activities have resulted in profound modification of their properties</p>	<p><b>ARENOSOLS</b> Sandy soils featuring very weak or no soil development</p>
<p><b>CALCISOLS</b> Soils with accumulation of secondary calcium carbonates</p>	<p><b>CAMBISOLS</b> Weakly to moderately developed soils</p>	<p><b>CHERNOZEMS</b> Soils with a thick, dark topsoil, rich in organic matter with a calcareous subsoil</p>
<p><b>CRYOSOLS</b> Soils with permafrost within 1 m depth</p>	<p><b>DURISOLS</b> Soils with accumulation of secondary silica</p>	<p><b>FERRALSOLS</b> Deep, strongly weathered soils with a chemically poor, but physically stable subsoil</p>
<p><b>FLUVISOLS</b> Young soils in alluvial deposits</p>	<p><b>GLEYSOLS</b> Soils with permanent or temporary wetness near the surface</p>	<p><b>GYPSISOLS</b> Soils with accumulation of secondary gypsum</p>
<p><b>HISTOSOLS</b> Soils which are composed of organic materials</p>	<p><b>KASTANOZEMS</b> Soils with a thick, dark brown topsoil, rich in organic matter and a calcareous or gypsum-rich subsoil</p>	<p><b>LEPTOSOLS</b> Very shallow soils over hard rock or in unconsolidated very gravelly material</p>

<p><b>LIXISOLS</b> Soils with subsurface accumulation of low activity clays and high base saturation</p>	<p><b>LUVISOLS</b> Soils with subsurface accumulation of high activity clays and high base saturation</p>	<p><b>NITISOLS</b> Deep, dark red, brown or yellow clayey soils having a pronounced shiny, nut-shaped structure</p>
<p><b>PHAEZEMS</b> Soils with a thick, dark topsoil rich in organic matter and evidence of removal of carbonates</p>	<p><b>PLANOSOLS</b> Soils with a bleached, temporarily water-saturated topsoil on a slowly permeable subsoil</p>	<p><b>PLINTHOSOLS</b> Wet soils with an irreversibly hardening mixture of iron, clay and quartz in the subsoil</p>
<p><b>PODZOLS</b> Acid soils with a subsurface accumulation of iron-aluminium-organic compounds</p>	<p><b>REGOSOLS</b> Soils with very limited soil development</p>	<p><b>SOLONCHAKS</b> Strongly saline soils</p>
<p><b>SOLONETZ</b> Soils with subsurface clay accumulation, rich in sodium</p>	<p><b>UMBRISOLS</b> Acid soils with a thick, dark topsoil rich in organic matter</p>	<p><b>VERTISOLS</b> Dark-coloured cracking and swelling clays</p>



## 9.2 DIAGRAMA DE CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA



**Fig. 9.1** Diagrama de classificação de texturas dos solos. Por exemplo, quando se tem 10% de partículas de silte, 30% de argila e 60% de areia, o solo é classificado como franco argiloso arenoso (*sandy clay loam*, que é a textura atribuída à amostra de TPI 3) [31].