

Artigo

Uso da Espectroscopia Raman e FT-IR na Caracterização do Biocarvão em Latossolo Amarelo da Amazônia Central

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

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), 1996-2006. Data de publicação na Web: 14 de setembro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Use of Raman Spectroscopy and FT-IR to Characterize the Biochar in Yellow Oxisol of Central Amazonia

Abstract: The Amazonian Latosols are acidic soils shows low activity in clay minerals. However, it is also found anthropogenic soils known as Amazonian Dark Earth (EAD) that provides a potential to develop a sustainable system in agriculture. The majority of TPI soils show fragments of black carbon stemming from an anthropic activity. The presence of these fragments endows the improvements in the physic and chemical characteristics of the soil. In order to reproduce some characteristics of these anthropogenic soils, it is proposed to apply biochar (BC) in a dystrophic Yellow Oxisol in increasing doses from 0; 40; 80 and 120 t.ha⁻¹. The use of Spectroscopy FT-IR and Raman tools and technics can elucidate on the nature of the pyrolised biomass and likewise interfere on the fertility of the soil. Furthermore, it could clarify how the BC contributes to the increase of cation exchange capacity (CEC), the elucidation of its chemical characteristics and how it can act in the development of a sustainable agriculture model for the humid tropics. It was possible to observe that he FT-IR spectra were similar between the treatments and that the BC exhibits similar crystallinity to the carbons of Amazonian Dark Earth.

Keywords: Amazonian Dark Earth (EAD); black carbon; soil fertility.

Resumo

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

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

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

 felipejpadilha@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20170118](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170118)

Uso da Espectroscopia Raman e FT-IR na caracterização do biocarvão em Latossolo Amarelo da Amazônia Central

Felipe J. Padilha,^{a,*} Marcondes S. Silva,^b Rodrigo S. Guimarães,^a Johnny C. C. Cedano,^a Danielle M. Oliveira,^c João B. D. Damaceno,^a Carlos A. Achete,^d Newton P. S. Falcão^a

^a Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Coordenação de Tecnologia e Inovação, Caixa Postal 478 - Campus III – V8, CEP 69011-970, Manaus-AM, Brasil.

^b Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, ICE, Avenida General Rodrigo Otávio, nº 3000, Coroado 2, Manaus-AM, Brasil.

^c Universidade Estadual Paulista, Departamento de Ciência do Solo, Fazenda Lageado, CEP 18610-307, Botucatu-SP, Brasil.

^d Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Divisão de Metrologia de Materiais, DIMAT, CEP 25250-020, Duque de Caxias-RJ, Brasil.

* felipejpadilha@gmail.com

Recebido em 3 de setembro de 2017. Aceito para publicação em 3 de setembro de 2017

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Descrição da área de estudo e clima

2.2. Resíduos de biocarvão

2.3. Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

2.4. Espectroscopia Raman

3. Resultados e discussão

3.1. Infravermelho por Transformada de Fourier – Grupos Funcionais e Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

3.2. Espectros Raman

4. Conclusões

1. Introdução

A utilização de resíduos da agroindústria tem sido vista como uma perspectiva bastante promissora para o estoque de

carbono e também como uma alternativa para reduzir os impactos das atividades humanas no meio ambiente, para a melhoria da fertilidade do solo e a melhoria da eficiência dos fertilizantes.¹

O processamento de madeira em

carvoarias da região metropolitana de Manaus pode ser incluído nos processos geradores de resíduos, os quais poderão se transformar em poluentes ambientais, caso não sejam aproveitados para a formulação ou confecção de produtos úteis. Os resíduos de carvão podem ser uma alternativa de baixo custo para a melhoria nas características físicas e químicas do solo, que associados à matéria orgânica podem favorecer todas as interações bióticas e abióticas responsáveis pela formação do horizonte antropogênico.^{1,2}

A contribuição do carbono pirogênico à sustentabilidade da fertilidade do solo pode estar relacionada, principalmente à sua estrutura molecular e composição química sendo que em diferentes doses aplicadas no solo podem interferir na estabilidade do carbono e conseqüentemente na sua estrutura.³⁻⁶

A espectroscopia Raman e a de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) são técnicas analíticas não destrutivas que vem sendo largamente utilizadas para caracterizar materiais de carbono amorfo e como uma excelente ferramenta para o desenvolvimento de pesquisas na área de fertilidade do solo.⁷⁻⁹ Nesse contexto, a aplicação dessas técnicas espectroscópicas permite vislumbrar a análise e caracterização de materiais, e com isso oferecer subsídios teóricos para propor alternativas de reproduzir a alta produtividade das TPI's da Amazônia. Os estudos sobre as variações na estrutura, na influência das doses de biocarvão adicionado ao solo são importantes para definir o que ocorre em sua estrutura e nas propriedades do solo, que combinado com algumas ferramentas e técnicas avançadas como a espectroscopia Raman e o FT-IR podem contribuir para tentar reproduzir a fertilidade das TPI's e propor alternativas para alta produtividade em solos de baixa fertilidade na Amazônia e também para o desenvolvimento agrícola sustentável nos trópicos úmidos.

A partir disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso das técnicas de caracterização química e espectroscópicas de materiais para o estudo da evolução da

estrutura e composição do biocarvão adicionado em doses crescentes ao solo, bem como sua influência na fertilidade do solo em estudo.

2. Material e Métodos

2.1. Descrição da área de estudo

O estudo foi realizado na Estação Experimental de Fruticultura Tropical do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) em Manaus – AM, no km 45 da rodovia BR – 174, que apresenta as seguintes coordenadas geográficas S: 02° 32'12" W: 60° 02'22", com clima AM Trópico Úmido e Sub-úmido (Cwa – Koppen) e temperatura média anual de 27,4 °C. Classificou-se o solo como Latossolo Amarelo distrófico equivalente aos critérios de classificação Embrapa.⁴

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

Seguiu-se um delineamento em blocos casualizados. Na parcela principal foram aplicados as doses de 0; 40; 80 e 120 t ha⁻¹ de biocarvão (T0, T1, T2 e T3, respectivamente).

Três meses após a aplicação dos tratamentos efetuou-se rotação de cultura de milho e feijão-caupi. Logo após aplicação do biocarvão adicionou-se o equivalente a 10 t ha⁻¹ de um composto orgânico, equivalente a 50 kg de uma mistura constituída de: 25 kg esterco de gado; 12,5 kg de resíduos de feiras e 12,5kg de resíduo de peixe, exceto no controle. Realizou-se uma adubação química complementar em toda a área equivalente a 66,00 kg ha⁻¹ de uréia (45% de N), 177,00 kg ha⁻¹ de superfosfato triplo (42% de P₂O₅) e 100,00 kg ha⁻¹ de KCl (60% de K₂O) à lanço. A partir do ano agrícola de 2012 a área entrou em pousio.

2.2. Resíduos de biocarvão

O biocarvão utilizado nesse experimento foi obtido por meio de coleta de resíduos de

carvão vegetal das carvoarias da região metropolitana de Manaus e suas características podem ser observadas na tabela 1.

Tabela 1. Características químicas do fino de carvão

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

Este material apresenta baixo valor comercial, pois não serve para a comercialização, sendo uma excelente alternativa de baixo custo para o produtor rural. Esse carvão foi produzido em fornos conhecidos como “rabo-quente”, que apresentam estrutura hermeticamente fechada garantindo a pirólise do material vegetal em condições de baixas concentrações de oxigênio e temperaturas entre 350 a 700^o C.

2.3. Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Os grupos funcionais e substâncias inorgânicas dos diferentes tratamentos foram analisados por FT-IR utilizando KBr (brometo de potássio) pela técnica de transmissão. Para este procedimento foram abertas mini trincheiras no solo de aproximadamente 40 cm e coletadas amostras na profundidade de 0-10 cm, que foram secas durante 72 horas para adquirir terra fina seca ao ar (TFSA) de acordo com o método Embrapa,⁴ peneiradas, transformadas em um pó fino através de moinho e homogeneizadas com KBr. Os espectros de FT-IR das amostras foram obtidos em um espectrômetro ThermoElectron (modelo Nicoletti S10), com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e

pressada em disco na pressão 80 kN (kilo Newton) por 2 minutos.

2.4. Espectroscopia Raman

Para o mapeamento espectral, foram utilizadas 0,5g de amostras de solo em pó fino (TFSA) da profundidade de 0-10 cm. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas com um espectrômetro Alpha 300 WiTec Project, com laser co-focal de 532 nm, usando microscopia óptica, aproximação de 200 vezes e intensidade de 100 mW. O procedimento utilizado para obtenção das propriedades físicas estruturais do material estudado, foi a exclusão da linha de base entre 900 cm⁻¹ e 2000 cm⁻¹ utilizando o software OriginPro 8.

3. Resultados e discussão

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

Não houve diferença entre as bandas de vibração dos tratamentos, demonstrando a mesma identidade espectroscópica (figura 1). Os principais picos e espectros correspondentes aos grupos funcionais estão listados na tabela 2. As regiões de estiramento ~3697, 3651 e 3621 cm⁻¹ estão

relacionadas à vibração de estiramentos (-OH) representando os grupos funcionais que

estão relacionados à caulinita, montmorilonita e illita.^{11,12}

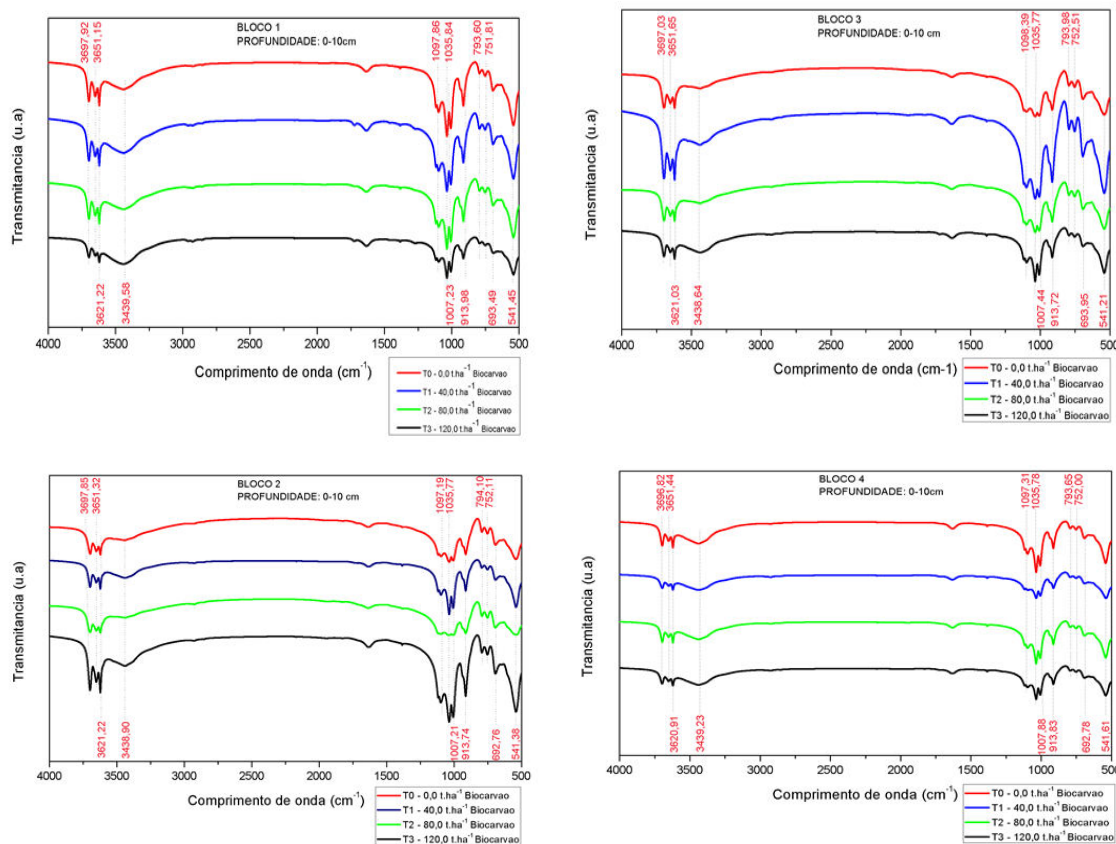


Figura 1. Espectros observados através da análise de FT-IR

Moléculas de água e amida em $\sim 3439\text{ cm}^{-1}$ nos modos de vibração estiramento amplo de (-OH); estiramento (N-H) e estiramento (-O-H).^{13,14} Os picos ~ 1170 a 950 cm^{-1} foram atribuídos a grupos fosfatos (PO_4^-); carboidratos, silicatos de alumínio dos minerais de argila com vibrações de

(estiramento C-O-C); (Al-O-Si); (Si-O-Si).^{15,16} A banda de ~ 915 a 540 cm^{-1} foi devido a presença de compostos aromáticos, minerais de argila e quartzo representados pelas vibrações (C-H deformados); (O-H deformados) e (estiramentos de Si-O).¹⁷⁻¹⁹

Tabela 2. Principais picos dos espectros de FT-IR ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) e seus respectivos grupos funcionais

Comprimento de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Vibração	Referência
3697, 3651, 3621	Caulinita; Montmorilonita; Illita	Estiramento (Al-OH)	11
3439	Molécula de Água; Amida	Estiramento amplo (-OH); Estiramento (-NH); Estiramento (-OH).	13,14
1170 – 950	Carboidratos; Silicatos de Alumínio dos Minerais	(C-OH); (-COH) e estiramento (C-O-C);	15,16

	de Argila; Grupos Fosfatos	Al-O-Si; Si-O-Si; PO ₄ ⁻ .	
915-540	Aromáticos; Minerais de Argila	C-H deformados; O-H deformados; Estiramento Si-O.	17,18,19

A presença de caulinita, montmorilonita e illita pode ser explicada por ser um argilomineral presente em solos de regiões de clima quente e tropical úmido, sendo no modo de vibração 3651 cm⁻¹ detectada pela desordem de sua cristalinidade. A caulinita que é o mineral amplamente encontrado nos solos da Amazônia apresenta a fórmula unitária Al₄Si₄O₁₀(OH)₈ com composição percentual expressa em termos de óxidos de SiO₂ – 46,54%; Al₂O₃ – 39,50%; H₂O – 13,96%.²¹

A presença de grupos carbonatos de cálcio e hidróxidos de cálcio estão relacionados com o aumento dos valores de pH do solo. Esses grupos podem ser encontrados devido à presença de cinzas em virtude do manejo da matéria orgânica. Os hidróxidos e os carbonatos citados anteriormente não foram encontrados no solo em estudo, provavelmente devido à lixiviação dessas cinzas em virtude do longo período do solo sem manejo. O BC não interferiu nos grupos funcionais dos diferentes tratamentos,

porém foram realizadas análises complementares de fertilidade.

Foram coletadas três amostras simples para formar uma amostra composta em cada parcela com quatro repetições nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm. Observou-se que os valores da soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions efetiva (t) e a saturação por bases (V%) foram influenciados significativamente (p<0,01 e p<0,05) (Tabela 3). Na variável SB houve diferença significativa nas duas profundidades (0-10 cm e 10-20 cm) com o aumento em mais de 90% entre as doses de 0 e 120 t ha⁻¹. Mesmo sendo considerado um solo distrófico (V% < 50%), esse resultado apresentou uma semelhança em comparação à SB das profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm, havendo um aumento de aproximadamente 80% com o aumento das doses de biocarvão. A CTC efetiva também apresentou diferença significativa sendo a dose de 120 t ha⁻¹ com melhores valores nas duas profundidades.

Tabela 3. Médias da soma de bases (SB), Capacidade de Troca de Cátions efetiva (t) e a saturação por bases (V%) nas duas profundidades (0-10 e 10-20cm) em função das doses de biocarvão

Profundidade (0-10 cm)			
Biocarvão (t ha ⁻¹)	SB	t	V
	----- cmolc dm ⁻³ -----		%
0	0,17 b	1,32 c	3,94 b
40	0,24 ab	1,56 bc	5,66 ab
80	0,28 a	1,72 ab	7,27 a
120	0,32 a	1,91 a	7,51 a
Profundidade (10-20 cm)			
Biocarvão (t ha ⁻¹)	SB	t	V
	----- cmolc dm ⁻³ -----		%
0	0,14 b	1,23 b	3,60 b
40	0,22 a	1,46 b	5,17 ab
80	0,24 a	1,57 b	6,46 a
120	0,28 a	1,96 a	6,13 a

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

Os argilominerais encontrados nos espectros de FT-IR e os óxidos de alumínio são os principais coloides responsáveis pela CTC desses solos sob condições tropicais. Pelos parâmetros de fertilidade os valores de V%, SB e CTC são considerados baixos e podem estar relacionados ao preenchimento das cargas por hidrogênio e alumínio,²² que são responsáveis pela limitação desse solo em termos de fertilidade. Contudo, ocorreu um aumento da CTC proporcional às doses de BC, pois a CTC está relacionada à área de superfície específica e sítios quimicamente reativos do BC, que sofrem alterações em suas estruturas ocorrendo mudanças em suas características físicas e químicas criando cargas negativas podendo adsorver cátions da solução do solo. Essas alterações ocorrem devido ao aumento de cargas elétricas oriundas da oxidação dos compostos bioquímicos, levando a um aumento no número de cargas negativas resultante da substituição pelas cargas positivas no processo de oxidação deste material.

O aumento das doses de BC demonstra que independente de alguns grupos funcionais adicionar cargas ao solo, esse

aumento quando complementado com adubos orgânicos e adubos químicos (fertilizantes) podem promover uma melhoria na qualidade química desses solos, aumentando sua capacidade produtiva, que pode ser explicados pela estrutura do carbono pirogênico e também pelos resultados encontrados na literatura em que a pirólise causa alterações químicas diferentes no conteúdo químico dos biocarvões que são influenciadas pela temperatura de pirólise.²³⁻²⁵

3.2. Espectros Raman

Para cada amostra de solo, foram obtidos espectros de sete regiões diferentes da partícula de BC, focando sempre em regiões que apresentavam ser indício de BC, com o objetivo de promover uma melhor caracterização das formas de carbono presentes nos tratamentos. As imagens das partículas de cada tratamento T1, T2 e T3 de onde foram coletados os espectros podem ser visto na figura 2 (a), (b) e (c).

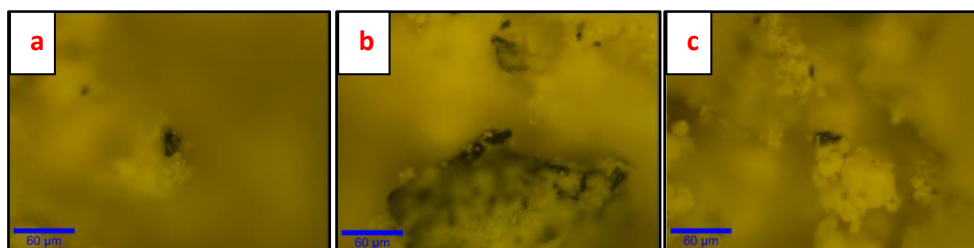


Figura 2. Imagens das partículas de biocarvão

As figuras 3 e 4 representam o espectro típico das amostras de partículas de BC presentes em cada tratamento. A banda D próxima a 1350 cm^{-1} e a banda G, próxima a 1580 cm^{-1} . Os picos apresentaram estruturas largas, o que é característico de carbono amorfo,²⁶ que estão de acordo com os picos encontrados neste trabalho. Os tratamentos

T1, T2 e T3 apresentaram grande sobreposição entre os picos da banda D e G indicando que não houve diferença entre os espectros dos tratamentos.

As formas das bandas possibilitam a análise de um conjunto de variáveis que indicam o grau de cristalinidade ou amorfização dos materiais carbonáceos.²⁷

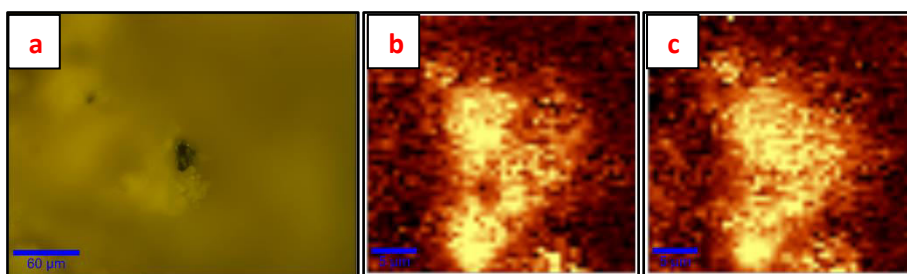


Figura 3. (a) Partícula do biocarvão, (b) e (c) distribuição dos carbonos referentes à formação da banda G e D respectivamente

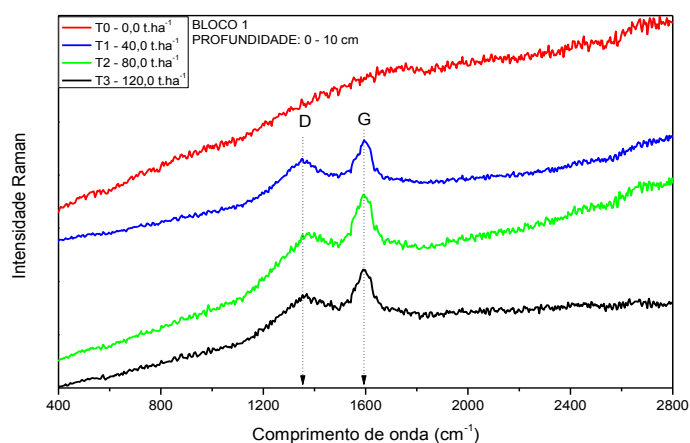


Figura 4. Espectros Raman das partículas de biocarvão referente a cada tratamento. Os picos da banda D e G estão indicados

A figura 5 mostra um exemplo do ajuste adotado por de uma partícula de biocarvão do tratamento 3 (T3),⁸ usando dois picos em formas Lorentzianas feito nos espectros das

amostras das partículas de BC de cada tratamento, onde se define os parâmetros que são utilizados neste trabalho, sendo ele a largura do pico a meia altura (Γ_D e Γ_G).

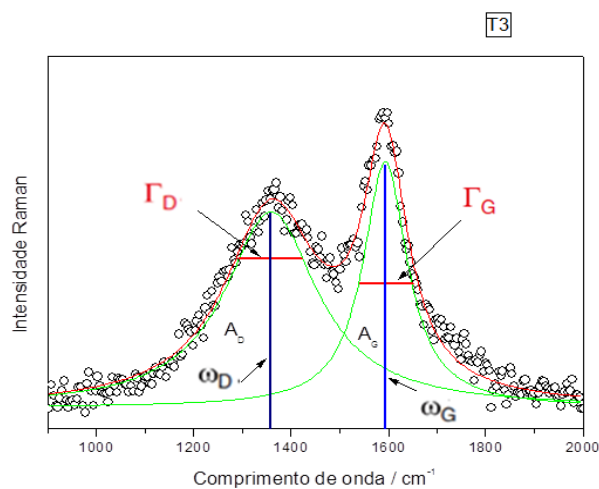


Figura 5. Picos da banda D e G⁸

De modo geral, os carbonos das partículas de BC das TPI's exibem distribuição de ΓG semelhante aos encontrados neste experimento, enquanto amostras de carvão vegetal exibem uma distribuição de ΓG claramente distinta.^{5,8} Tentando obter uma visão sobre o aspecto estrutural utilizou-se a equação:

$$La \text{ (nm)} = 496 / [\Gamma G - 15] \quad \text{Equação 1}$$

onde ΓG é a largura do pico a meia altura e La a Cristalinidade (nm).⁸

Essa equação é utilizada na tentativa de elucidar o tamanho médio de cristalinidade dos carbonos amorfos encontrados nas

amostras de solo. Para isso foi necessário excluir as linhas de bases dos três espectros obtidos, na faixa de base linear entre 900 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} . Esse procedimento garante a detecção de diferenças relacionadas às propriedades estruturais entre os materiais estudados.

O conjunto de variáveis que indicam o grau de hibridização sp^2 e sp^3 e a cristalinidade de materiais estão relacionados com as formas da banda D e G. Utilizando dois picos Lorentzianos e a largura total na metade máxima da banda a partir das remoções da linha de base e o ajuste da banda (Figura 6 (a) e (b)) apresentou os valores no T1 ($\Gamma G = 87,17 \text{ cm}^{-1}$); T2 ($\Gamma G = 102,69 \text{ cm}^{-1}$); T3 ($\Gamma G = 110,69 \text{ cm}^{-1}$).

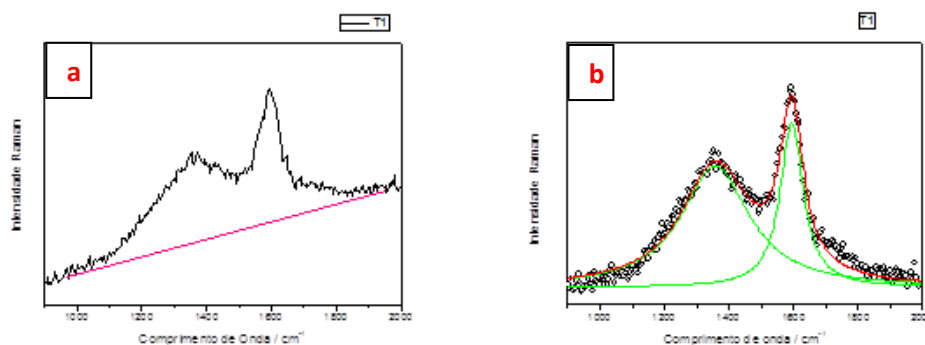


Figura 6. (a) Remoção das linhas de base. (b) Ajuste de bandas

De acordo com a equação 1, os tamanhos de La típicos presentes nos três tratamentos (T1, T2 e T3) apresentaram valores de $\sim 7 \text{ nm}$, $\sim 6 \text{ nm}$ e $\sim 5 \text{ nm}$, respectivamente. Esses valores ficaram no mesmo limiar típico dos carbonos encontrados nas TPI's que estão entre os valores de 2 a 8 nm ,⁸ que também estão inseridos nas características Raman de carbono amorfo e nanoestruturas gráficas.^{7,28,29}

Quando comparado com BC produzido em laboratórios os tratamentos apresentaram diferença, fato esse, pode estar relacionado a processos oxidativos que ocorreram na superfície desse material no solo,⁵ já que seu núcleo apresenta arranjo mais organizado em relação à parte mais externa. Os valores de La

dos biocarvões produzidos em laboratório apresentam valores superiores aos de TPI's e aos valores encontrados neste trabalho variando de 7 a 11 nm .⁸

As partículas de material orgânico pirolisado depositados há milhares de anos são importantes para a manutenção da fertilidade do solo. Os resíduos de carvoarias depositados há 10 anos no solo demonstraram características semelhantes aos das TPI's, sendo as estruturas aromáticas responsáveis pela estabilidade prolongada desse tipo de material no solo.

Os pequenos tamanhos de cristallitos encontrados nas amostras permitem que os íons Ca^{2+} (cálcio), O_2 (oxigênio) e P (fósforo) possam estar adsorvidos em sua estrutura

carbonácea,^{5,9} e que a utilização de resíduos orgânicos de origem animal e vegetal fornecerão macronutrientes N (Nitrogênio), K (Potássio), Mg (Magnésio) e S (Enxofre) e micronutrientes Fe (Ferro), Zn (Zinco), Cu (Cobre), Mn (Manganês), B (Boro) e Mo (Molibdênio) que ficarão retidos na estrutura do BC.

4. Conclusões

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

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

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

Referências Bibliográficas

- ¹ Swami, S.N; Steiner, C; Teixeira, W.G; Lehmann. Charcoal Making in the Brazilian Amazon: Economic Aspects of Production and Carbon Conversion Efficiencies of Kilns. *Amazonian Dark Earths: WimSombroek's Vision*, 2009, cap. 23. [\[CrossRef\]](#)
- ² Pagano, M. C.; Ribeiro-Soares, J.; Caçado, L. G.; Falcão, N. P. S.; Gonçalves, V. N.; Rosa, L. H.; Takahashi, J. A.; Achete, C. A.; Jorio, A. Depth dependence of black carbon structure, elemental and microbiological composition in anthropic Amazonian dark soil. *Soil & Tillage Research* **2016**, *155*, 298. [\[CrossRef\]](#)
- ³ Golchin, A.; Clarke, P.; Baldock, J. A.; Hogashi, T.; Skejmetad, J. O; Oades, J. M. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by ¹³C NMR spectroscopy: I whole soil and humic acid fraction. *Geoderma* **1997**, *107*, 71. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴ Lehmann, J.; Kern, D. C.; German, L.; Mccann, J.; Martins, G. C.; Moreira, A. Soil fertility and production potential. In: Lehmann, J.; Kern, D. C.; Glaser, B.; Woods, W. (Ed). *Amazonian Dark Earths; origin, properties, management*, 1a. ed., Springer Science & Business Media, 2007. [\[Link\]](#)
- ⁵ Jorio, A.; Ribeiro-Soares, J.; Caçado, L. G.; Falcão, N. P. S.; Dos Santos, H. F.; Baptista, D. L.; Martins Ferreira, E. H.; Archanjo, B. S.; Achete, C. A. Microscopy and spectroscopy analysis of carbon nanostructures in highly fertile Amazonian anthrosoils. *Soil & Tillage Research* **2012**, *122*, 61. [\[CrossRef\]](#)
- ⁶ Falcão, N. P.; Oliveira, D. M.; Winklerprins, A. M.; *Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*, Goiânia, Brasil, 2013. [\[Link\]](#)
- ⁷ Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, *61*, 20. [\[CrossRef\]](#)
- ⁸ Ribeiro-Soares, J.; Caçado, L. G.; Falcão, N. P. S.; Martins Ferreira, E. H.; Achete, C. A.; Jorio, A. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoil. *Journal Raman Spectroscopy* **2012**, *44*, 283. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹ Archanjo, B. S.; Araujo, J. R.; Silva, A. M.; Capaz, R. B.; Falcão, N. P. S.; Jorio, A.; Achete, C. A. Chemical Analysis and Molecular Models for Calcium, Oxygen, Carbon Interactions in Black Carbon Found in Fertile Amazonian Anthrosoils. *Environmental Science Technology* **2014**, *48*, 7445. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰ Socrates, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley& Sons, 2004. [\[Link\]](#)
- ¹¹ ViscarraRossel, R. A; Jeon, Y. S; Odeh, I. O. A; McBratney, A. B. Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library. *Australian Journal Soil Research* **2008**, *46*, 1. [\[CrossRef\]](#)
- ¹² Madhavan, D. B.; Kitching, M.; Mendham, D. S.; Weston, C. J. Mid-infrared spectroscopy for rapid assessment of soil properties after land use change from pastures to Eucalyptus globulus plantations. *Journal of*

- Environmental Management* **2016**, *175*, 67. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹³ Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H. Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. *Vibrational Spectroscopy* **1999**, *19*, 413. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Solomon, D.; Lehmann, J.; Kinyangi, J.; Liang, B. Q.; Schafer, T. Carbon K edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils. *Soil Science Society America Journal* **2005**, *69*, 107. [[Link](#)]
- ¹⁵ Ludwig, B.; Nitschke, R.; Terhoeven-Urselmans, T.; Michel, K.; Flessa, H. Use of mid-infrared spectroscopy in the diffuse-reflectance mode for the prediction of the composition of organic matter in soil and litter. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde* **2008**, *171*, 384. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Bornemann, L.; Welp, G.; Amelung, W. Particulate organic matter at the field scale: rapid acquisition using mid-infrared spectroscopy. *Soil Science Society America Journal* **2010**, *74*, 1147. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Nguyen, T. T.; Janik, L. J.; Raupach, M. Diffuse reflectance infrared fourier transform (drift) spectroscopy in soil studies. *Australian Journal Soil Research* **1991**, *29*, 49. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Haberhauer, G.; Rafferty, B.; Strebl, F.; Gerzabek, M. H. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma* **1998**, *83*, 331. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Pirie, A.; Singh, B.; Islam, K. Ultra-violet, visible, near-infrared, and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil properties. *Australian Journal Soil Research* **2005**, *43*, 713. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Leal, P. V. B.; Dos Anjos, J. P.; Magriotis, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. *Journal of Biotechnology and Biodiversity* **2011**, *2*, 38. [[Link](#)]
- ²¹ de Resende, E. I. P.; Mangrich, A. S.; Mangoni, A. P.; Scarpellini, M.; Caseellato, A.; Fernández, T. Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita. *Química Nova* **2012**, *50*, 257. [[CrossRef](#)]
- ²² Cohen-Ofri, I.; Weiner, L.; Boaretto, E.; Mintz, G.; Weiner, S. Modern and fossil charcoal: aspects os structure and diagenesis. *Journal of Archaeological Science* **2006**, *33*, 428. [[CrossRef](#)]
- ²³ Abdullah, H.; Mediaswanti, K. A.; Wu, H. Biochar as a fuel: 2. Significant diferences in fuel quality and ash properties of biochars from various biomass components of mallee trees. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 1972. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Deenik, J. L.; McClellan, T.; Uehara, G.; Antal, M. J.; Sonia, C. Charcoal volatile matter content influences plant growth and soil nitrogen transformations. *Soil Science Society America Journal* **2010**, *74*, 1259. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Butnan, S.; Deenik, J. L.; Toomsan, B.; Antal, M. J.; Vityakon, P. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy. *Geoderma* **2015**, *237*, 105. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Legeros, R. Z.; Trautz, O. R.; Legeros, J. P.; Klein, E.; Shirra, W. P. Apatite Crystallites: Effects of Carbonate on Morphology. *Science* **1967**, *155*, 1409. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ Robertson, J. Diamond-like amorphous carbono. *Materials Science Engineering: R: Reports* **2002**, *37*, 129. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ ²⁸ Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio. A. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, *48*, 1592. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Ferreira, E. H. M.; Moutinho M. V. O.; Stavale, F; Lucchese, M. M.; Capaz, R. B; Achete, C. A.; Jorio, A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Physical Review B* **2010**, *82*, 125429. [[CrossRef](#)]