

RADIAÇÃO SÍNCROTRON NA AGRICULTURA E CIÊNCIA DO SOLO

Dean Hesterberg
Leonardus Vergütz

Os solos estão entre os recursos naturais mais importantes para sustentar a vida na Terra, sendo essenciais para a produção de alimentos – para atender uma população mundial crescente –, de fibras para vestuário, de produtos florestais para abrigo e, mais recentemente, para produção de energia com os biocombustíveis. No Brasil, os solos são particularmente importantes para os setores agrícola e florestal, muito relevantes economicamente. Por definição, os solos são o material mineral ou orgânico não consolidado na superfície da Terra que serve como meio natural para o crescimento de plantas terrestres (Glossary of Soil Science Terms – Soil Science Society of America). Assim, todos os ecossistemas agrícolas, florestais e naturais, bem como humanos, dependem dos solos para suporte vital. Ao remover contaminantes e excesso de nutrientes da água, os solos também são críticos para sustentar o fornecimento de água potável de fontes subterrâneas e superficiais. Esse papel é importante para mitigar a dispersão de contaminantes químicos, por exemplo, da mineração, outro setor importante da economia brasileira. Os solos são também o maior reservatório terrestre de carbono (1), o que ressalta seu papel central no ciclo global do carbono e nas mudanças climáticas.

Solos são meios porosos que compreendem misturas complexas e heterogêneas de minerais, matéria orgânica e organismos vivos em associação íntima, com água e gases migrando através dos poros. Solos são formados pelo intemperismo das rochas e, essencialmente, todos os elementos químicos da tabela periódica de ocorrência natural podem ser encontrados nos solos. No entanto, os elementos químicos dominantes em solos de todo o mundo são oxigênio, silício, alumínio, carbono, ferro, potássio, cálcio, magnésio e sódio (Figura 1). Nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre são macronutrientes essenciais para a vida que são amplamente fornecidos a partir de solos, assim como uma série de oligoelementos como manganês, zinco, cobre, molibdênio e boro. No entanto, muitos micronutrientes são tóxicos quando absorvidos em excesso por organismos vivos. Os solos regulam o fornecimento desses elementos potencialmente tóxicos para plantas em níveis que são suficientes para o seu crescimento, sem apresentarem toxicidade.

O gerenciamento adequado de macro e micronutrientes do solo é essencial para maximizar a produtividade agrícola, sem degradar o meio ambiente pela dispersão de excesso de nutrientes e contaminantes. Idealmente, o conhecimento sobre o comportamento de vários elementos químicos derivados de sistemas pu-

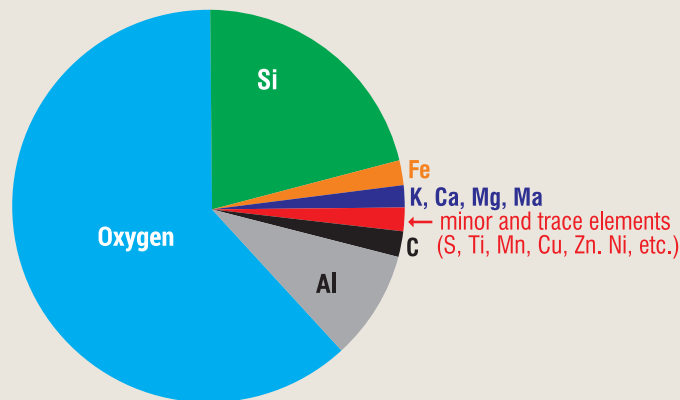


Figura 1. Composição química média mundial de solos em porcentagem molar mostrando o domínio do oxigênio [O (-II)] como o principal ligante, juntamente com silício, alumínio, carbono e ferro. Além do oxigênio, esses e vários micronutrientes e elementos-traço podem ser estudados usando técnicas de radiação síncrotron

ros poderia ser traduzido diretamente para os solos. No entanto, os solos são muito diferentes dos sistemas químicos puros pois a dinâmica dos fluxos de água e gás, juntamente com a atividade biológica, resulta em associações íntimas entre matéria orgânica, microrganismos e minerais, cristalinos ou amorfos, que possuem superfícies quimicamente alteradas. É difícil caracterizar essas associações minerais-orgânicas-biológicas em fase sólida, e ainda mais as formas moleculares (espécies químicas) de nutrientes e contaminantes ligados a esses aglomerados.

Outro desafio na ciência do solo é a tradução de informações em escalas espaciais diferentes. Os solos são sistemas espacialmente hierárquicos, com camadas sobrepostas de complexidade química, física e biológica que dificulta observações científicas em escala espacial crescente. É particularmente difícil traduzir o conhecimento sobre a natureza molecular de espécies químicas do solo para a escala de campo ou ambiente, que são aquelas manejadas para a agricultura e outros fins (Figura 2). Mesmo nessas escalas espaciais maiores, os solos apresentam propriedades que variam continuamente através do ambiente e, atualmente, existem cerca de 300.000 diferentes tipos de solo mapeados na escala de campo em todo o mundo.

Apesar da natureza complexa dos solos, cientistas fazem uso de ferramentas espectroscópicas e microscópicas de última geração em uma busca contínua para o entendimento da natureza molecular de substâncias químicas nos solos, e para que tais informações sejam utilizadas para melhorar o manejo dos solos. As técnicas de radiação de síncrotron emergiram como ferramentas particularmente poderosas para o estudo de solos em escalas espaciais variando de milímetros a nanômetros. E o desenvolvimento contínuo dessas técnicas em novas instalações, como o Sirius, auxiliam no avanço das fronteiras do conhecimento sobre os solos e suas interações com organismos vivos em ecossistemas agrícolas e naturais.

RADIAÇÃO SÍNCROTRON PARA ANÁLISES DE SOLO As técnicas de radiação síncrotron frequentemente usadas em ciências do solo e da agricultura são a espectroscopia de absorção de raios X (XAS, incluindo XANES e EXAFS), fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF), tomografia de raios X e a difração de raios X (DRX), geralmente em escalas espaciais variando de milimétrica a submicrométrica (2, 3, 4). Uma grande vantagem do XAS em relação a outras técnicas espectroscópicas é a sua especificidade elementar. Ou seja, a borda de absorção surge da absorção de raios X por átomos de um único elemento, com grandes separações de energia (centenas a milhares de elétrons volts) entre as bordas de absorção de diferentes elementos. Imagine que, para uma matriz de solo contendo de oito a dez elementos dominantes (Figura 1) e vários outros elementos-traço, os raios X em uma dada energia excitam efetivamente apenas os elétrons de átomos do elemento de interesse.

Esse fenômeno torna o XAS vantajoso em relação a outros tipos de espectroscopia, para os quais as interferências de múltiplos elementos degradam os espectros. Além disso, quase todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados por XAS para abordar problemas específicos em agricultura e ciências ambientais. No entanto, como outros tipos de espectroscopia, a complexidade dos materiais do solo dificulta a deconvolução dos espectros XAS para identificação altamente específica de espécies químicas presentes (5). Como os raios X penetram a matéria e excitam os elétrons em todos os átomos de interesse, o espectro resultante é a média ponderada dos sinais de todos os ambientes moleculares dos elementos de interesse e, muitas vezes, os espectros são ajustados com apenas três ou quatro padrões de espécies químicas puras. Consequentemente, XAS não é uma técnica altamente sensível em relação ao possível número de ambientes químicos de determinado elemento químico nos solos.

Outra dificuldade em interpretar esses espectros é que a maioria dos elementos químicos são ligados com oxigênio na primeira camada de coordenação molecular (com sulfetos metálicos representando uma exceção notável), e qualquer outro elemento pode estar presente em camadas de coordenação mais altas. Adicionalmente, a probabilidade de que existam espécies químicas múltiplas de um mesmo elemento em um dado solo é elevada, o que contribui para os desafios de (i) interpretar espectros XAS para compreender o arranjo molecular das espécies químicas presentes e (ii) traduzir essa informação para prever o comportamento do elemento em escala macro e de campo em um determinado solo (Figura 2). O estado de oxidação dos elementos do solo, que tipicamente influencia a mobilidade e dinâmica dos elementos, pode ser facilmente obtido por meio de XAS, uma vez que a energia de ligação dos elétrons muda com o estado de oxidação. As linhas de luz síncrotron do Sirius abrangerão uma gama de energias que permitirão a análise de diversos elementos de importância na agricultura e na ciência do solo.

Desde a primeira aplicação geoquímica do XAS baseado em radiação síncrotron para determinar a configuração molecular do selenato em um mineral de óxido de ferro puro (6), o uso dessa técnica

nas ciências do solo, ambiental e geociências explodiu (2). Muitos dos primeiros estudos utilizando radiação síncrotron foram realizados em minerais puros (sintéticos ou geológicos), considerados modelos análogos de minerais de solo mais degradados e heterogêneos. Para esses minerais de estrutura bem definida, as configurações de ligação molecular de espécies químicas podem ser determinadas com um alto grau de especificidade. Por exemplo, Brown e Sturchio (2) tabularam mais de 100 configurações moleculares de 20 elementos em superfícies de minerais, a maioria das quais foi medida usando EXAFS (uma das técnicas espectroscópicas de XAS). No entanto, quando múltiplos minerais e matéria orgânica heterogênea estão associados, como é típico das matrizes de solo, a especificidade molecular do XAS diminui (5). Este fenômeno, em oposição aos sistemas sintéticos, é um aspecto peculiar e desafiador do estudo de elementos químicos em solos.

Maior especificidade analítica pode ser obtida empregando-se feixe de radiação de tamanho reduzido, permitindo o estudo em escalas espaciais cada vez menores. Por exemplo, as análises de μ -XRF espacialmente resolvidas de amostras de solo (mapeamento químico) tiram proveito da heterogeneidade natural dos solos. Como os solos geralmente compreendem misturas de diferentes espécies químicas de um dado elemento, espera-se que as espécies estejam isoladas em diferentes regiões (micro ou nanosítio), dependendo da química e mineralogia local (Figura 2). Uma combinação de análises de μ -XRF, μ -DRX e μ -XAS baseadas em luz síncrotron é particularmente poderosa para caracterizar um elemento do solo e seu ambiente químico/mineralógico (7). Além disso, o μ -XRF permite a análise de elementos em concentrações muito baixas (ppm) em uma amostra de solo porque a concentração em *hotspots* é muito maior do que a concentração na massa total do solo. As análises de μ -XRF e tomografia são úteis para avaliar processos químicos em interfaces, como a interface solo-raiz, onde nutrientes e toxinas são transferidos entre solos e plantas. O Sirius contará com microsondas de raios X de alta resolução química e espacial que são particularmente favoráveis à análise do solo.

ELEMENTOS QUÍMICOS DE INTERESSE NA AGRICULTURA E NA CIÊNCIA DO SOLO

Dada a ampla gama de problemas agrícolas, ambientais e biológicos na sociedade moderna, inúmeros elementos químicos são de interesse para análise de radiação síncrotron. Na agricultura, nutrientes das plantas, como fósforo e micronutrientes que estão fortemente ligados a sólidos do solo, são de particular interesse porque a solubilização desses elementos no solo determina sua absorção pelas plantas. A vasta gama de energia abrangida pelas várias linhas de luz do Sirius permitirá a continuidade de estudos sobre a troca de cálcio pelo tóxico alumínio em solos agrícolas que receberam calagem, a liberação de nutrientes a partir de resíduos e reuso de subprodutos da indústria em rotas alternativas de produção de fertilizantes (8), bem como a química da interface raiz-solo (rizosfera) para melhorar a absorção de nutrientes, evitando a absorção de elementos tóxicos.

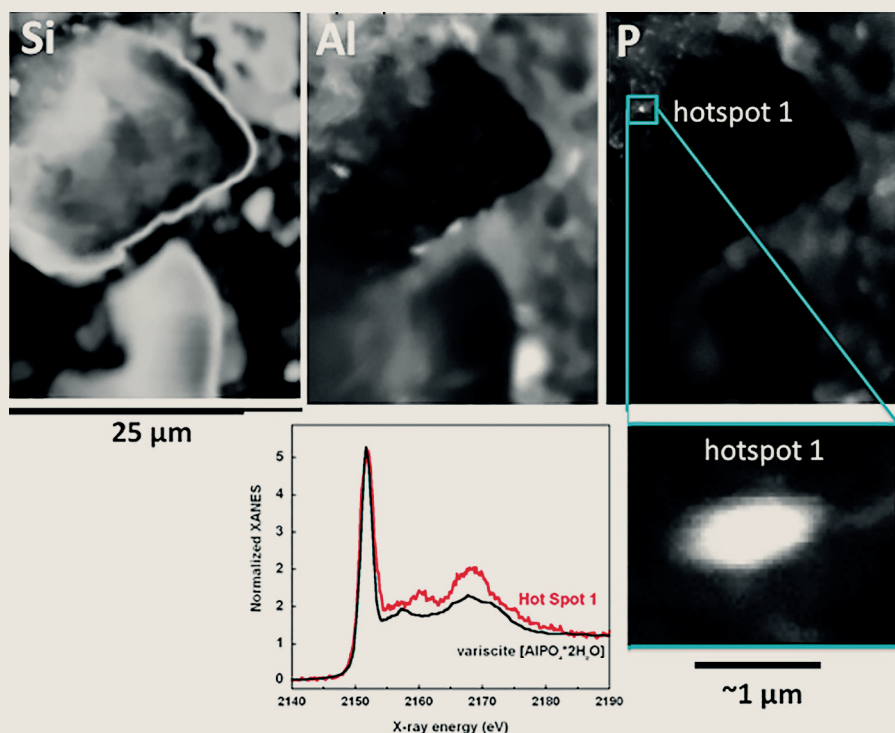


Figura 2. Mapeamento microquímico por μ -XRF mostrando distribuição espacial heterogênea e co-localização de silício, alumínio e fósforo em amostra de solo rico em matéria orgânica. Espectro XANES do *hotspot 1* (local de elevada concentração de P e de maior ampliação) e análise de ajuste espectral (não mostrado), sugerindo que esse microsítio de escala micrométrica continha uma mistura de variscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de Ca

O fósforo é um dos três macronutrientes primários (juntamente com nitrogênio e potássio) para o crescimento das plantas. Ocorre nos solos como fósforo orgânico e biomassa, além de várias espécies químicas de fosfato mineral ou adsorvido, tipicamente associado com cálcio, ferro e alumínio. O fosfato é particularmente importante para o crescimento de culturas no Brasil. Isso porque nossos solos são altamente intemperizados e com grande quantidade de óxidos de Fe e Al. Latossolos de coloração avermelhada ou amarelada espalhados por todo país tendem a fixar parcela significativa do fosfato adicionado via fertilizante, transformando-o em espécies que são em grande parte indisponíveis para culturas (9). O desenvolvimento de melhores práticas de manejo da adubação fosfatada e da calagem dos solos do vasto bioma Cerrado transformou essa terra improdutiva em uma das regiões que mais produzem soja no mundo.

A técnica de (μ -)XAS baseada em radiação síncrotron é capaz de diferenciar muitas dessas espécies químicas (5). No entanto, como mostrado na Figura 2, mesmo quando concentrado em microsítios, o fósforo do solo provavelmente não está em formas químicas ou minerais puras. Essa característica de fases múltiplas ou impuras desafia os cientistas a desenvolverem modelos de mobilização

química em solos, que são potencialmente mais complexos que modelos convencionais baseados em processos termodinâmicos e cinéticos de análogos químicos puros desses componentes presentes no solo.

Como uma agricultura mais tecnificada exige um controle otimizado da disponibilidade de nutrientes de fontes variadas, incluindo o uso de resíduos diversos, a especificidade química das análises de raios X baseadas em radiação síncrotron será cada vez mais importante para otimizar o manejo desses nutrientes. Por exemplo, micronutrientes como ferro, manganês, zinco, cobre, níquel e molibdênio são necessários em baixas concentrações nas plantas e suas disponibilidades mudam com o pH do solo. À medida que a produtividade das culturas no Brasil continue aumentando ao longo do tempo, torna-se cada vez mais importante o manejo correto dos solos para prevenir deficiências de micronutrientes que limitariam os rendimentos de tais produções. A biofortificação agrônômica, que visa a melhoria da qualidade nutricional dos alimentos através do manejo agrônômico, é especialmente importante para ferro e zinco. A especiação química obtida a partir de técnicas de raios X baseadas em luz síncrotron continuará sendo importante para o manejo de micronutrientes. Além disso, em solos que contêm elementos potencialmente

tóxicos, como chumbo, arsênio, cádmio e mercúrio em níveis elevados, a absorção das culturas é uma preocupação em relação à qualidade dos alimentos para consumo humano e por animais. Os solos são frequentemente utilizados para a disposição final de resíduos que contenham metais “pesados” potencialmente perigosos, como resíduos industriais, de mineração e humanos e animais. A radiação síncrotron é muito útil para o desenvolvimento de tratamentos de remediação do solo que convertam substâncias tóxicas em formas menos solúveis com disponibilidade biológica diminuída.

O dióxido de carbono é um gás causador do efeito de estufa que tem recebido muita atenção devido ao seu papel nas mudanças climáticas. O carbono do solo é derivado da fixação do CO_2 atmosférico pelas plantas e outros produtores primários através da fotossíntese. A oxidação respiratória do carbono da biomassa de volta ao CO_2 é fonte vital de energia para humanos, animais, plantas e microrganismos. A estabilização do carbono nos solos como forma de diminuir a ciclagem do CO_2 atmosférico é uma área de pesquisa de grande interesse e importância para o ciclo global de carbono. A microscopia de raio X de transmissão por varredura baseada em radiação síncrotron (*scanning transmission X-ray microscopy* – STXM)

e a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X próxima à borda (near-edge X-ray absorption fine structure – NEXAFS) utilizando raios X de baixa energia (raios X moles) tem sido utilizadas para analisar ambientes químicos em micro e nanoescala que afetam o sequestro de carbono orgânico nos solos (10).

Em síntese, a nova fonte de radiação síncrotron brasileira – Sirius fornecerá capacidades de última geração para analisar uma ampla gama de elementos químicos em solos que são de importância agrícola e ambiental. A integração de técnicas de imageamento, espectroscopia, tomografia e difração para análise de componentes do solo espacialmente co-localizados, compostos por múltiplos elementos químicos, pode permitir um conhecimento altamente específico da química de nutrientes e contaminantes nos solos. Esse conhecimento levará à melhoria e maior precisão do manejo desses sistemas altamente heterogêneos, otimizando o uso da terra para ecossistemas agrícolas e naturais.

Agradecimentos: A colaboração entre os coautores foi apoiada pela concessão nº A105/2013 do programa Ciências Sem Fronteiras, Capes, Brasil. Parte deste trabalho foi inspirada por pesquisas realizadas sob o projeto nº 1349374 do programa de Geobiologia e Geoquímica de Baixa Temperatura da Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos (NSF). A imagem STEM na Figura 2 foi coletada pelo prof. James LeBeau na NC State University Analytical Instrumentation Facility (AIF), que é financiada pelo estado da Carolina do Norte e pela NSF (projeto ECCS-1542015). O AIF é membro da North Carolina Research Triangle Nanotechnology Network (RTNN), que faz parte da National Nanotechnology Coordinated Infrastructure (NNCI). As imagens de μ -XRF e o espectro da Figura 2 foram coletados no Advanced Photon Source, uma instalação do escritório de ciência do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) operado pelo Argonne National Laboratory sob o contrato DE-AC02-06CH11357.

Dean Hesterberg é docente do Departamento de Ciência do Solo da North Carolina State University, Estados Unidos.

Leonardus Vergütz é docente do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

REFERÊNCIAS

- Scharlemann, J. P. W.; Tanner, E. V. J.; Hiederer, R.; Kapos, V. "Global soil carbon: understanding and managing the largest terrestrial carbon pool". *Carbon Manag.* 5, p.81-91, 2014.
- Brown, G. E.; Sturchio, N. C. "An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science". In: Fenter, P. A.; Rivers, M. L.; Sturchio, N. C.; Sutton, S. R. (eds.), *Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental sciences*. Geochemical Society - Mineralogical Society of America, Washington, D.C., p. 1-115, 2002.
- Fenter, P. A.; Rivers, M. L.; Sturchio, N. C.; Sutton, S. R. E. *Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental sciences*. Geochemical Society - Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 2002.
- Kelly, S. D.; Hesterberg, D.; Ravel, B. "Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy". In: Ulery, A. L.; Drees, L. R. (eds.), *Methods of soil analysis part 5 - mineralogical methods*. Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI, p. 387-463, 2008.
- Kizewski, F.; Morris, A.; Liu, Y.-T.; Hesterberg, D. "Spectroscopic approaches for phosphorus speciation in soils and other environmental systems". *Journal of Environmental Quality*, 40, p. 751-766, 2011.
- Hayes, K. F.; Roe, A. L.; Brown, G. E.; Hodgson, K. O.; Leckie, J. O.; Parks, G. A. "InSitu X-ray absorption study of surface complexes - selenium oxyanions on alpha-FeOOH". *Science*, 238, p. 783-786, 1987.
- Manceau, A.; Tamura, N.; Marcus, M. A.; MacDowell, A. A.; Celestre, R. S.; Sublett, R. E.; Sposito, G.; Padmore, H. A. "Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining X-ray fluorescence, absorption, and diffraction at micrometer scales of resolution". *American Mineralogist*, 87, p. 1494-1499, 2002.
- Santos, W. O.; Hesterberg, D.; Mattiello, E. M.; Vergutz, L.; Barreto, M. S. C.; Silva, I. R.; Souza, L. F. S. "Increasing soluble phosphate species by treatment of phosphate rocks with acidic waste". *Journal of Environmental Quality*, 45, p. 1988-1997, 2016.
- Roy, E. D.; Richards, P. D.; Martinelli, L. A.; Della Coletta, L.; Lins, S. R. M.; Vazquez, F. F.; Willig, E.; Spera, S. A.; VanWey, L. K.; Porder, S. "The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics". *Nat. Plants*, 2, 6, 2016.
- Solomon, D.; Lehmann, J.; Harden, J.; Wang, J.; Kinyangi, J.; Heymann, K.; Karunakaran, C.; Lu, Y. S.; Wirick, S.; Jacobsen, C. "Micro- and nano-environments of carbon sequestration: Multi-element STXM-NE-XAFS spectromicroscopy assessment of microbial carbon and mineral associations". *Chem. Geol.*, 329, p. 53-73, 2012.