



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA

TERRA PRETA DE ÍNDIO (TPI)
ANTHROPOGENIC DARK EARTH

Antonio Carlos Pries Devidé

Discente

Revisão de literatura em cumprimento às exigências da Disciplina IA 1333 - Dinâmica da Matéria Orgânica do Solo. Prof^a Dr^a Érica Flávia M. Pinheiro - CPGCS/UFRRJ; Prof. Dr. David Vilas Boas de Campos (Embrapa Solos); Prof. Dr. Segundo Urquiaga (Embrapa Agrobiologia).

Seropédica,

Nov. 2012

ÍNDICE

1.	O Ambiente edáfico na Bacia Amazônica	5
2.	Culturas Pré-Colombianas e Sítios Arqueológicos	5
3.	A Terra preta de índio	8
4.	A importância das SHs para a TPI	8
5.	Black Carbon	9
6.	Biochar (Biocarvão)	10
7.	A atividade biológica na TPI e Biochar	14
8.	Métodos de determinação das frações húmicas	15
8.1	Objetivos do trabalho de pesquisa	15
8.2	Material e Métodos	16
8.2.1	Análises das SHs	17
8.2.2	Análise estatística	18
8.3	Resultados e Discussão	18
8.4	Conclusão	20
	Referências Bibliográficas	21

TABELAS

1	Teores e grupos funcionais totais, carboxílico (COOH) e fenólicos (OH) de ácidos húmicos sintetizados a partir de carvão vegetal e de ácido húmico de TPI (Cunha et al., 2007)	12
2	Análise de diversidade de TPI e Biochar (Germano et al., 2012).	15
3	Sítios de coleta de solo, respectivos solos, usos, acrônimos e localização (Cunha et al., 1997).	16
4	Valores médios das propriedades químicas e sua variação para cada grupo de solo (Cunha et al., 1997).	18
5	Valores médios de carbono total (C-tot), frações húmicas (FA, HA, H) e suas relações (HA:FA, EA/H) em 0-20cm de solo. FA, HA, e H são expressos em porcentagem (%) de C-tot (Cunha et al., 1997).	19
6	Correlação entre a capacidade de troca de cargas (CEC, pH7.0) e substâncias húmicas (FA, HA, H) (Cunha et al., 2009).	20

FIGURAS

1	Terra Preta de Índio e Solo da Região Amazônica (Rezende et al., 2011).	6
2	Variação do horizonte antrópico em terra preta de índio na Bacia Amazônica (Fonte: Pessoa Junior et al., 2012).	7
3	Espectro de Ressonância magnética Nuclear de ¹³ C da fração húmica (ácidos húmicos extraídos a pH 7) característica das TPIs (Novotny et al., 2012).	9
4	Desenho esquemático mostrando: (a) microfotografia eletrônica de fragmentos de carvão encontrados em amostras de solos (Skjemstad, 1996, <i>apud</i> Benites et al., 2003); (b) estrutura lamelar do carvão; (c) aspecto quase grafitico das lamelas de carvão e (d) estrutura aromática policíclica condensada de carvão vegetal (Benites et al., 2003).	10

5	Esquema representativo para o estudo de produção de biocarvão, bio-óleo e biogás em laboratório, a partir de diferentes tipos de biomassa (Rezende et al., 2011).	11
6	Produção industrial de biochar por pirólise (ausência de oxigênio) da biomassa (acima) e uso do produto (abaixo). Fonte: Rezende et al., 2011.	11
7	Espectros de ¹³ C-RMN de ácidos húmicos padrões IHSS e extraídos do alcatrão (Novotny et al., 2003).	12
8	Esquema do biocarvão - sentido horário: estrutura interna periférica funcionalizada; estruturando o solo; coordenando íons metálicos nutrientes – ou tóxicos – para plantas; e retendo água (Rezende et al., 2011).	13
9	Fotomicrografia de estrutura eletrônica de carvão (Fonte: Leij et al., 2012, <i>apud</i> Petter & Madari, 2012).	13
10	Diagrama de Venn de clones selecionados proteína operacional de clusters (OPC), separados por Mothur software, encontrado em livrarias eletrônicas: (A) atropogenic dark earth da Amazônia (ADE); (B) biochar (BC); (C) floresta secundária (SF); e (D) agricultura (cultura da mandioca) (AG) (Germano et al., 2012).	14
11	Locais das amostragens de solo. Triângulos indicam centros administrativos municipais (Cunha et al., 1997).	16
12	Propriedades químicas importantes das diferentes frações húmicas (Benites et al., 2003).	17

1. O Ambiente edáfico na Bacia Amazônica

Os Latossolos e Argissolos que predominam na Bacia Amazônica caracterizam-se pela baixa saturação de bases, devido à intensa lixiviação a que são submetidos pelas chuvas torrenciais, sendo ácidos e de baixa fertilidade natural (Campos et al., 2012). Os minerais silicatados de argila 1:1 (caulinita) e óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe e Al, associados com o litter, ou não, compõem a CTC (Cunha et al., 2009). A CTC, a complexa formação, as formas de agregação e as trocas gasosas dependem da superfície das cargas (Juo & Franzluebbbers, 2003) e, principalmente, da qualidade da MOS (Zech et al., 1997). O processo é pH-dependente e a densidade das cargas dos minerais é baixa sob condições ácidas (Fontes et al., 2001).

A MOS é considerada o principal componente da CTC nos solos tropicais, pois, retém os nutrientes mantendo os níveis de cátions nos sítios de troca que são gradativamente mais baixos a medida em que a acidez do solo aumenta, devido ao extenso bloqueio de cargas nos sítios ocupados pelos íons Al^{3+} e Fe^{2+} . A mineralização da MOS reduz significativamente os níveis da CTC, devido ao impacto negativo na retenção de cátions. Para Zech et al. (1997), é essencial manter os níveis de MOS para a efetividade da CTC, sendo isto mais importante nos solos tropicais do que em regiões temperadas.

A floresta promove uma elevada deposição de litter (8-10 t ha⁻¹ ano⁻¹) e intensos são o fluxo e o turnover dos nutrientes (Cuevas & Medina, 1986). Isto se deve ao clima tropical úmido e às condições ideais para a formação de substâncias húmicas oriundas da decomposição do litter, com elevadas propriedades químicas e também biológicas. Se essa dinâmica é alterada, por meio da remoção da floresta, os solos tornam-se vulneráveis e se degradam, pois, a MOS tem um importante papel na sua proteção.

2. Culturas Pré-Colombianas e Sítios Arqueológicos

Os registros antropogênicos nos solos na Bacia Amazônica da era pré-colombiana estão presentes em diversos sítios arqueológicos. As TPIs foram citadas no ano de 1866 no livro intitulado *Brazil, the Home for Southerners* (Dunn, 1866). Além de artefatos cerâmicos, esses sítios apresentam propriedades físicas e químicas distintas e muito especiais, que lhes conferem a cor escura, razão do nome de Terra Preta de Índio (TPI), ou *Anthropogenic Dark Earth*, possuindo elevados níveis de fertilidade (Figura 1). As práticas de manejo do solo afetaram de maneira

significativa a quantidade, a composição e as proporções de substâncias húmicas (Cunha et al., 2009).

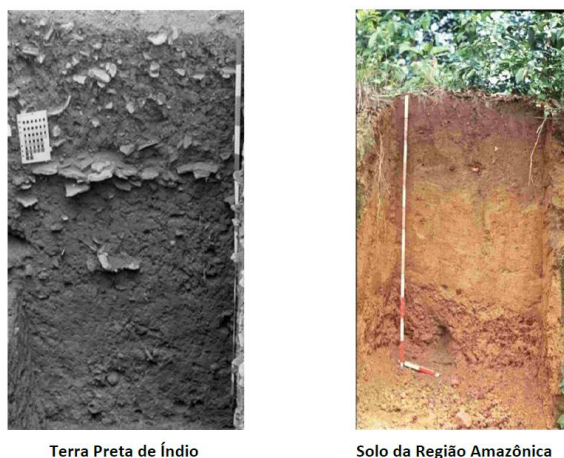


Figura 1. Terra Preta de Índio e Solo da Região Amazônica (Rezende et al., 2011).

A presença de arranjos funcionais com espécies florestais em sistema multiestratificado e inseridas em alta densidade, tem demonstrado que na Bacia Amazônica havia numerosa população indígena, que desenvolveu um modelo de subsistência baseada na caça, na pesca, no extrativismo e no cultivo agrícola, incluindo estratégias de manejo do solo com espécies anuais, tais como a mandioca e a araruta, em consórcio com essências florestais; fato característico da influência antrópica observada na dispersão adensada da castanheira - *Bertholletia excelsia* (Miller & Nair, 2006). Os castanhais atualmente explorados, têm origem do plantio sistemático por índios da era pré-colombiana. Ao longo de trilhas, além da castanheira, percebe-se uma diversidade de espécies frutíferas tal como em um pomar agroflorestral. A aparência que se tem é que, ao longo dos rios, conforme surgem os sítios arqueológicos, descobrem-se, novas ilhas de diversidade funcional bastante semelhantes a um sistema agroflorestral.

A maioria dos sítios arqueológicos estão situados nas margens dos rios Purus, Madeira, Juruá, Solimões e Amazonas (Kern et al., 2003) e cerca de 80% dessas áreas têm entre dois e cinco hectares. Áreas de 350 ha foram encontradas, nos estados do Pará e do Amazonas (Balliett, 2007). A espessura do horizonte antrópico varia de 10-200 cm, com a maioria situando-se na faixa de 30-60 cm. Essas variações (espessura e características morfológicas, físicas e químicas do solo) têm estreitas relações com o padrão de uso ancestral (Pessoa Junior et al., 2012).



Figura 2. Variação do horizonte antrópico em terra preta de índio na Bacia Amazônica (Fonte: Pessoa Junior et al., 2012).

Entorno da formação das TPIs, diversas teorias foram defendidas e modificadas conforme as descobertas arqueológicas e as pesquisas sobre as propriedades da MOS avançavam. Inicialmente, acreditava-se que a formação da TPI estava associada aos eventos geológicos nessa mesoregião, tais como erupções vulcânicas nos Andes, onde as cinzas teriam precipitado na Bacia Amazônica formando as TPI (Smith, 1980, *apud* Pessoa Junior et al., 2012); ao degelo dos Andes levando a grande sedimentação em toda a Bacia Amazônica; ou à formação de um imenso lago quando da emergência dos Andes. A presença de diversos tipos de artefatos cerâmicos enterrados nos sítios arqueológicos, incluindo urnas com restos humanos (dentes p.ex.), além de resquícios de sementes, madeira, ossos de animais, carapaças marinhas e muitos cacos de cerâmica diversos, coloca em dúvida se apenas os índios americanos atuaram na formação das TPIs ou se houve a interferência de outras etnias, como os incas e os maias. Ainda não se sabe o motivo da variedade de cerâmicas enterradas nesses solos, mas é possível o contato com a cultura Maia, em função resquícios arqueológicos com imagens semelhantes da região dos Andes.

No município de Belterra, estado do Pará, há depressões no solo preenchidas com água da chuva, que carrou restos orgânicos (vegetais e animais) e minerais (cacos de cerâmica) para esses locais, considerados sumidouros. Os estudos arqueológicos apontaram que os índios amoleciam a mandioca em potes de barro para facilitar a operação de ralar a mandioca para fazer a farinha, razão da quantidade de cerâmicas distintas enterradas nestes locais. Atualmente, a teoria consolidada é a de que a TPI seja de origem antrópica, originada de antigos assentamentos indígenas da era pré-colombiana (Pessoa Junior et al., 2012), podendo datar de mais de 2.000 anos, habitado por numerosa população que desapareceu, provavelmente, em função de doenças introduzidas pelos europeus (Balliett, 2007).

3. A Terra Preta de Índio (TPI)

Na Bacia Amazônica, ocorrem centenas e, talvez, até milhares de sítios arqueológicos contendo manchas de solos ricos em matéria orgânica. A elevada produção agrícola em solos negros de cores escuras chamados ‘Terra Preta de Índio’ (TPI) – *Anthropogenic Dark Earth*, foi relatada há décadas (Dunn, 1866; Miller & Nair, 2003) e está sendo pesquisada em diversas partes do mundo, inclusive para se saber como as SH beneficiam a nutrição de plantas vasculares (Miller & Nardi, 2002).

A fertilidade das TPIs está associada às SH originadas da mineralização da MOS. Porém, o desequilíbrio causado pela remoção da vegetação natural adotando-se práticas intensivas de revolvimento do solo, tem levado à degradação da MOS, diminuindo a capacidade de uso da TPI a longo prazo (Mielniczuk et al, 2003; Miller & Nair, 2003). A ocorrência da Terra Mulata, variação menos intensa da TPI em termos de coloração e conteúdo de C-org, tem propriedades físico-químicas menos proeminentes que a TPI e estão sendo relacionadas ao uso intensivo do solo, levando à mineralização da MOS e à consequente perda de fertilidade. Porém, Balliett (2007) considera que esses solos eram campos agrícolas e que receberam o aporte de biochar da floresta carbonizada, ao passo que as TPI recebiam constantemente diversos resíduos orgânicos, incluindo restos vegetais, animais e o excremento humano. Práticas de manejo desses solos afetaram a quantidade, a composição e as proporções de substâncias húmicas (Cunha et al., 2009).

4. Importâncias das SH para a TPI

O entendimento da dinâmica de formação da MOS das TPIs pode auxiliar a definir um importante modelo de manejo do solo em regiões tropicais, baseado em estruturas aromáticas condensadas e funcionais, ligas a grupos carboxílicos (Figura 3) para a melhoria das condições físico-químicas do solo e sequestro de carbono (Novotny et al., 2012).

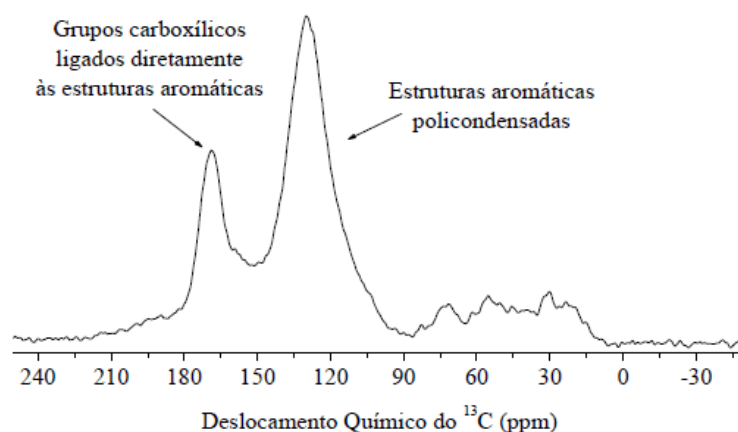


Figura. 3. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C da fração húmica (ácidos húmicos extraídos a pH 7) característica das TPIs (Novotny et al., 2012).

As frações húmicas (FH) das TPIs desempenham um importante papel na estabilidade físico-química dos solos da Bacia Amazônica. Nas TPI; diferente da típica constituição dos solos não antropogênicos do ambiente tropical úmido; a troca de carga se deve às SHs originadas da decomposição da MOS em um ambiente de pH ácido. O manejo antropogênico formou uma MO de alta qualidade bastante humificada, responsável pelos níveis elevados de fertilidade, com solos ricos em P, C-org, Ca^{+2} e Mg^{+2} , sendo a fração húmica (HU) relacionada com a alta fertilidade da TPI (Cunha et al, 2007 e 2009).

5. Black Carbon

O carvão da TPI foi originado de processo pirogenético, em que a combustão do material orgânico ocorreu sob ausência de oxigênio, resultando em um material com 70 - 80% de poros vazios, devido à volatilização dos compostos e da água, conferindo a baixa densidade ($0.3 - 0.4 \text{ kg dm}^3$) do carvão, que apresenta estrutura policíclica aromática com elevado grau de condensação (Novotny et al., 2012; Benites et al., sem data) (Figura 4). Isto justifica a ocorrência de bactérias com o gen funcional da subunidade alfa de dioxigenases aromáticas (Germano et al., 2012).

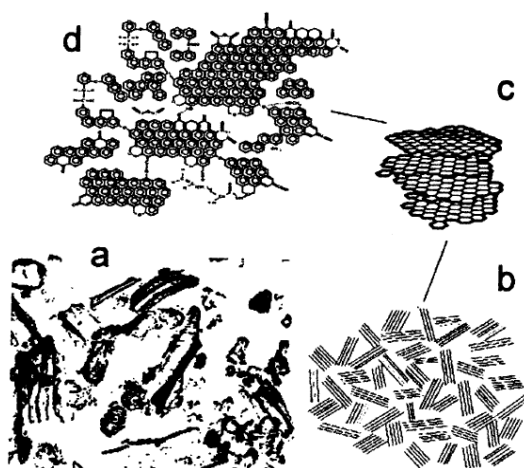


Figura 4. Desenho esquemático mostrando: (a) microfotografia eletrônica de fragmentos de carvão encontrados em amostras de solos (Skjemstad, 1996, *apud* Benites et al., 2009); (b) estrutura lamelar do carvão; (c) aspecto quase grafitico das lamelas de carvão e (d) estrutura aromática policíclica condensada de carvão vegetal (Benites et al., 2009).

6. Biochar (Biocarvão)

A elevada fertilidade da TPI e suas propriedades incomuns têm atraído a atenção de importantes grupos de pesquisa de diversas partes do mundo, interessados na obtenção de respostas de como se formaram as SHs, para assim poderem desenvolver modelos para melhorar e perenizar a fertilidade dos solos em regiões tropicais, recomendar métodos de manejo que conservem as propriedades das TPI na Bacia Amazônica, bem como sequestrar carbono (Balliett, 2007; Novotny et al, 2012; Petter & Madari, 2012).

Dentre as pesquisas em andamento para a produção do Biocarvão (Biochar) visando a obtenção de um material estabilizado semelhante ao da TPI, as pesquisas tem visado, além da obtenção de produtos tais como o biogás e o biodiesel na biomassa vegetal, a fração residual que pode ser transformada em biocarvão (Figura 5) (Balliet, 2007; Rezende et al., 2011).

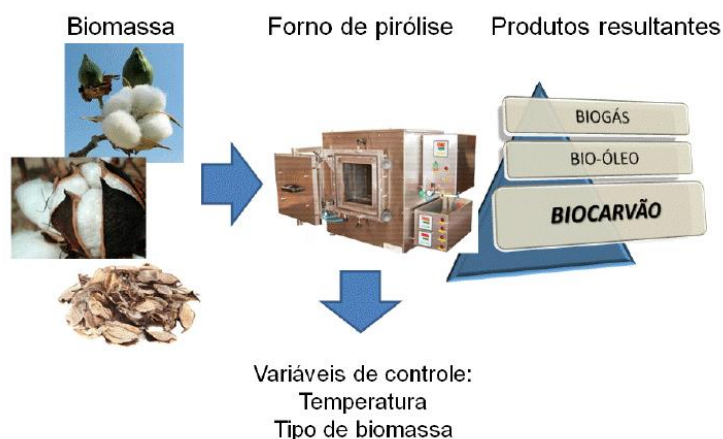


Figura 5. Esquema representativo para o estudo de produção de biocarvão, bio-óleo e biogás em laboratório, a partir de diferentes tipos de biomassa (Rezende et al., 2011).

A pirólise é um método físico que dá origem ao biochar. É realizada sob condições controladas onde a temperatura, a baixa disponibilidade de O_2 e a qualidade do material original modulam os produtos obtidos do processo (Figura 6).



Figura 6. Produção industrial de biochar por pirólise (ausência de oxigênio) da biomassa (acima) e uso do produto (abaixo) (Fonte: Rezende et al., 2011).

Araújo et al. (2004) *apud* Benites et al. (2003), verificaram que a espécie Jurema Preta (*Mimosa tenuiflora*) produziu maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos sob a temperatura de 500 °C, ao passo que para o Pau Pereiro (*Aspidosperma pyrifolium*), as temperaturas ideais foram de 400 e 500 °C. Já na TPI, Cunha et al. (2007) obtiveram elevados níveis de grupos fenólicos e acidez total superior àquela obtida com a Jurema Preta e o Pau Pereiro (Tabela 1).

Tabela 1. Teores e grupos funcionais totais, carboxílico (COOH) e fenólicos (OH) de ácidos húmicos sintetizados a partir de carvão vegetal e de ácido húmico de TPI (Fonte: Cunha et al., 2007).

	Tratamento ¹ °C	COOH	OH cmol.kg ⁻¹	Acidez Total
<i>Mimosa tenuiflora</i> ²	400	220,20	53,67	273,87
(Jurema Preta)	450	256,08	44,63	300,71
	500	380,65	69,89	450,54
<i>Aspidospema pyrifolium</i> ²	400	460,31	74,72	535,02
(Pau Pereiro)	450	403,59	60,69	464,29
	500	468,51	77,41	545,93
AH Terra Preta de Índio ³		444,50	217,50	662,00

¹Temperatura final de carbonização na obtenção do carvão vegetal do qual foi sintetizado o ácido húmico, ²extraído de Araújo, 2004; ³extraído de Cunha et al. (2007).

Na demetilação do alcatrão, na pirólise, formam-se grupos carboxílicos com moléculas semelhantes aos HA pirogênicos das TPIs. A semelhança do piche de eucalipto com as SH das TPI, também, se deve à expressiva quantidade de grupos O-alkyl e à falta de grupos carboxílicos (Figura 7) (Benites et al, 2009).

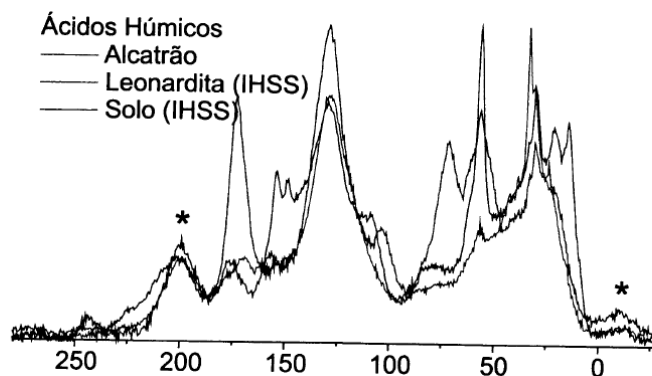


Figura 7. Espectros de ¹³C-RMN de ácidos húmicos padrões IHSS e extraídos do alcatrão (Fonte: Novotny et al., 2003).

A recalcitrância dos materiais carbonizados no solo deve-se à presença de grupos aromáticos condensados, cuja estimativa da meia vida varia de séculos a milênios, sendo eficiente no sequestro de carbono, uma vez que o solo é o principal reservatório superficial, excedendo toda a biomassa (Novotny et al., 2012) (Figura 8).

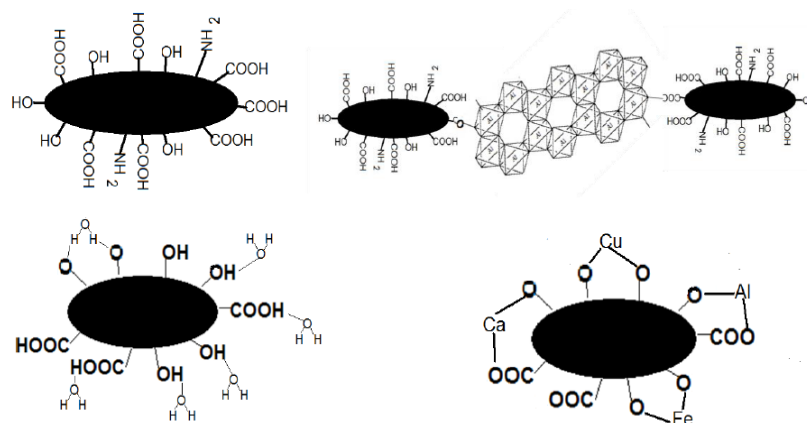


Figura 8. Esquema do biocarvão - sentido horário: estrutura interna periférica funcionalizada; estruturando o solo; coordenando íons metálicos nutrientes – ou tóxicos – para plantas; e retendo água (Fonte: Rezende et al., 2011).

Apesar do biocarvão não apresentar os grupos carboxílicos importantes para a reatividade no solo e alta capacidade em reter nutrientes, tal como na TPI, é possível a funcionalização desses materiais por via química (oxidação), biológica (compostagem) ou enzimática. Porém, estudos alertam para a formação de substâncias moderadamente tóxicas, provavelmente relacionado a presença de grupos cloreto de aryl (Petter & Madari, 2012).

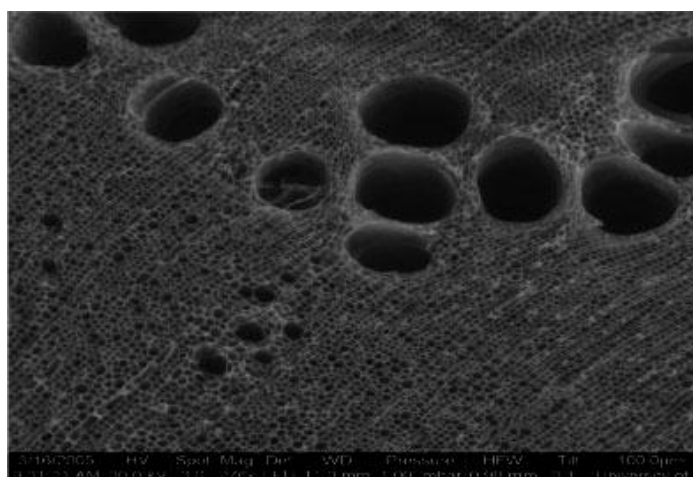


Figura 9. Fotomicrografia de estrutura eletrônica de carvão (Fonte: Leij et al., 2012, *apud* Petter & Madari, 2012).

A criação de uma associação mundial, chamada *Iniciativa Internacional do Biocarvão* (IBI, sigla do nome inglês), sinaliza as contribuições que a TPI pode trazer para a Ciência do Solo. A IBI

(<http://www.biochar-international.org/>) tem realizado seus congressos a cada dois anos. O último, realizado no Rio de Janeiro (Set. de 2010) contou com a presença de 200 pesquisadores originados de mais de 30 países, representando todos os continentes (Rezende et al., 2011).

7. Atividade Biológica na TPI e Biochar

A atividade biológica na TPI é elevada e diferenciada em relação aos Latossolos, sugerindo que os organismos vivos modulam as transformações que ocorrem nos resíduos orgânicos derivados da pirólise. Comunidades microbianas funcionais são importantes para o ciclo biogeoquímico do C e do N nas TPIs, estando intrinsecamente ligadas aos tipos vegetais encontrados, que moldam a diversidade de organismos na rizosfera (Lima, 2012). Porém, o manejo do solo tem implicado em mais alterações na dinâmica da comunidade bacteriana do que a sazonalidade do clima (seca e chuva) (Lima, 2012). Germano et al. (2012), estudando a diversidade de genes catabólicos envolvidos na degradação bacteriana de hidrocarbonetos aromáticos em TPI e em seu Biochar, em solos agrícolas (AG) e de floresta secundária (SF): AG_TPI, AG_BC, F_TPI, F_BC observaram que a heterogeneidade bacteriana foi superior em diversidade no BC e o Digrama de Venn (Figura 10) revelou um maior número de famílias protéicas operacionais em BC-F, indicando que existem de processos metababólicos específicos no Biochar.

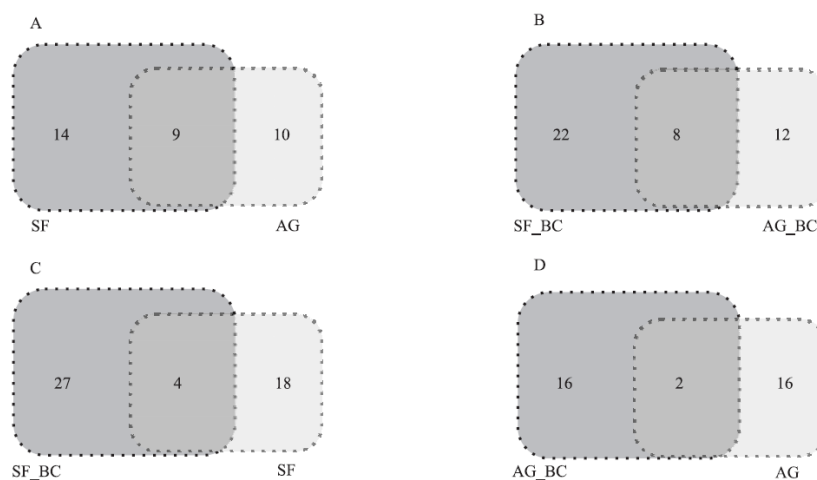


Figura 10. Diagrama de Venn de clones com proteína operacional de cluster (OPC), separados pelo software Mothur: (A) atropogenic dark earth da Amazônia (ADE); (B) biochar (BC); (C) floresta secundária (SF); e (D) agricultura (cultura da mandioca) (AG) (Fonte: Germano et al., 2012).

A diversidade no Biochar, também, superou a da TPI para o gen funcional da subunidade alfa de dioxigenases aromáticas (Tabela 2) (Germano et al., 2012), o que leva a crer que a seleção dos microrganismos do solo está sendo modulada pela presença do carvão.

Tabela 2. Análise de diversidade de TPI e Biochar (Germano et al., 2012).

Land use	Library	N	OPC	Chao1	H'	L	Sn	C (%)
Secondary forest	SF	116	20	59.00	1.85±0.35	0.25±0.08	13	90
	SF_BC	102	29	56.20	2.66±0.34	0.11±0.05	17	85
Agriculture (manioc culture)	AG	135	17	35.33	1.62±0.30	0.29±0.07	11	93
	AG_BC	65	18	40.50	2.34±0.36	0.13±0.06	10	88

SF, secondary forest; AG, agriculture; BC, biochar; N, number of valid sequences; OPC, number of dioxigenase groups; Chao1, richness estimate; H', Shannon's diversity index; L, Simpson's dominance index; Sn, singletons (number of species with only one clone); C (%), library coverage (Good, 1953).

A humificação da MOS originada de resíduos orgânicos e do carvão, adicionados proposital ou acidentalmente na era pré-colombiana, produziu SHs com elevada aromaticidade e estabilidade (Cunha et al., 2007).

8. Métodos de Determinação das Frações Húmicas

Para apresentar os métodos de determinação das frações húmicas, tomou-se por base o artigo:

CUNHA et al., 2009. Soil Organic Matter and Fertility of Anthropogenic Dark Earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon Basin. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:85-93, 2009.

São apresentados os objetivos do trabalho; a metodologia empregada para a determinação das frações húmicas e fertilidade do solo; os resultados obtidos e uma breve discussão com as considerações finais dos autores.

8.1 Objetivos do trabalho de pesquisa

Comparar a fertilidade, os teores de carbono total (C_{tot}) e as frações químicas da matéria orgânica (FA- Ácidos fúlvicos, HA – Ácidos húmicos e H - Humina) de solos antropogênicos (Terra Preta de Índio) e Latossolos sem o horizonte A antrópico, para verificar as relações entre as frações húmicas da MOS e a fertilidade química.

8.2 Material e Métodos

Solos de vinte e duas áreas foram amostrados no estado do Amazonas (Figura 11). Esses solos foram formados no Terciário, a partir de sedimentos e de quartzo-feldspatos de gnaiss (Sombroek, 1966, *apud* Cunha et al., 2009). Dezoito dos 22 solos examinados eram Latossolo Amarelo distrófico antrópico (Sistema Brasileiro de Classificação de Solos - SiBCS; Embrapa, 2006) e outros quatro, Latossolos típicos sem horizonte antropogênico. Os sítios arqueológicos estavam sob regime agrícola e floresta nativa (Tabela 3), e áreas não antropogênicas apenas com floresta nativa. Dez amostras de 0–0.20 m compoam a subamostra de cada sítio.

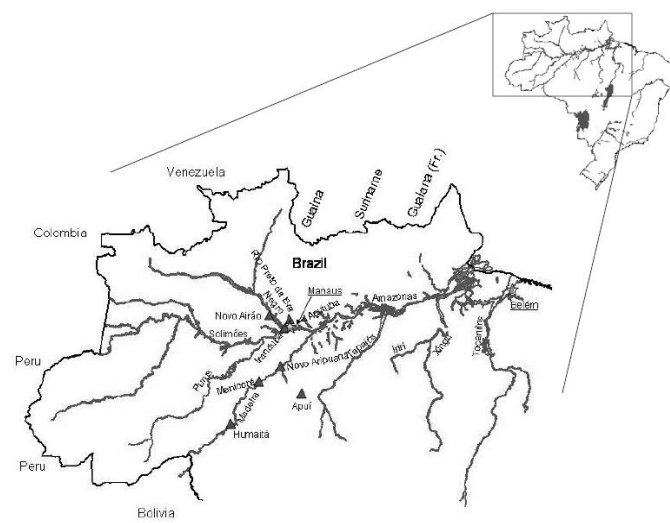


Figura 11. Locais das amostragens de solo. Triângulos indicam centros administrativos municipais (Cunha et al., 2009).

Tabela 3. Sítios de coleta de solo, padrões de uso, acrônimos e localização (Cunha et al, 1997).

Sample	Soil	Recent use	Acronym	Localization ⁽¹⁾
1	Anthropogenic Soil	Forest	ASF	Humaitá
2	Anthropogenic Soil	Forest	ASF	Novo Aripuanã
3	Anthropogenic Soil	Forest	ASF	Apuí
4	Anthropogenic Soil	Forest	ASF	Apuí
5	Anthropogenic Soil	Forest	ASF	Iranduba
6	Anthropogenic Soil	Forest	ASF	Rio Preto da Eva
7	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Humaitá
8	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Novo Aripuanã
9	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Apuí
10	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Rio Preto da Eva
11	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Rio Preto da Eva
12	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Novo Airão
13	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Rio Preto da Eva
14	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Rio Preto da Eva
15	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Iranduba
16	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Iranduba
17	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Novo Airão
18	Anthropogenic Soil	Cultivated	ASC	Agutuba
19	Non -Anthropogenic Soil	Forest	NAF	Manicoré
20	Non -Anthropogenic Soil	Forest	NAF	Humaitá
21	Non -Anthropogenic Soil	Forest	NAF	Manicoré
22	Non -Anthropogenic Soil	Forest	NAF	Humaitá

⁽¹⁾ Localization indicates the centers of the municipalities where soil samples were collected, all of them in the State of Amazonas. ASF: Anthropogenic Soil under Forest, ASC: Anthropogenic Soil under Cultivation, NAF: Non-Anthropogenic Soil under Forest.

8.2.1 Análises das SH

A fertilidade do solo foi determinada conforme Embrapa (1997): pH (H₂O), cátions trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Al³⁺) e C total (C_{tot}). A capacidade de troca de cátions (CEC a pH7), soma de bases (SB) e saturação de bases (V) foram estimados com base nesses resultados.

Quantificação das SH e do C-tot:

- SH: FA, HA, H (Benites et al., 2003).
- Extração/separação de álcalis em solução aquosa (HA e FA) da fração insolúvel (H) com solução aquosa 0.1 mol L⁻¹ NaOH.
- Separação de HA de FA com solução aquosa 6mol L⁻¹ HCl.

Determinação de C na fração H: digestão de 0.167mol/L⁻¹ K₂Cr₂O₇ (tubos em blocos aquecidos), e agitação com 0.25 mol L⁻¹ Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O.

- C dos HA e FA: similar, com 0.042 mol L⁻¹ K₂Cr₂O₇ e 0.0125 mol L⁻¹ Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O.
- Relações: HA e FA (HA:FA) e frações álcalis em solução aquosa (FA + HA = EA) de H (EA/H) estimados para caracterizar a fração humificada da MOS.
- C-tot e frações húmicas: mensurado por combustão a 925 °C com analisador Perkin Elmer CHN/O Analyzer 2400 Series II.

O princípio dos métodos de quantificação das SH é o fracionamento da MOS por meio de reações em soluções alcalinas e mácidas, levando à flotação e/ou à decantação das diferentes substâncias, conforme o peso molecular específico (Figura 12).

	Ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos	Humina*
Peso molecular (D)	640-5.000	10.000-100.000	>100.000
C (%)	42-47	51-62	>62
O (%)	45-50	31-36	<30
N (%)	2,0-4,1	3,6-5,5	>5
Capacidade de troca catiônica (cmol _c kg ⁻¹)	~1.400	~500	<500

* Valores da fração humina são aproximados, dada a dificuldade em se eliminar a fase mineral para a análise elementar.

Fonte: McBride, 1994; Schnitzer & Khan, 1978.

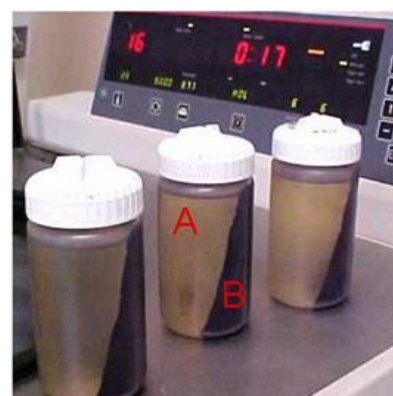


Foto 1. Tubos de centrifuga com a fração ácido fúlvico (A) como sobrenadante e a fração ácido húmico (B) como precipitado.

Figura 12. Propriedades químicas importantes das diferentes frações húmicas (Benites et al., 2003).

8.2.2 Análise Estatística

Os solos foram separados em três grupos (ASF=6, ASC=12 e NASF=4) determinando-se as diferenças por meio de teste de Tukey ($p \leq 0.005$) e correlação de Pearson foi estabelecida entre a fertilidade do solo e as frações da MOS.

8.3 Resultados e Discussão

Os solos antropogênicos apresentaram maiores valores de C-tot, Ca^{+2} , Mg^{+2} , SB, CTC, V% e P, sendo os teores de Ca^{+2} seis a sete vezes superiores aos do Mg^{+2} . O K^+ foi o único nutriente que apresentou comportamento similar nos diferentes solos, por ser móvel no perfil, provavelmente foi lixiviado. O teor de Al^{+2} foi mais baixo nas TPIs (Tabela 4).

Tabela 4. Valores médios das propriedades químicas e sua variação para cada grupo de solo (Cunha et al., 2009).

Group	pH in water	Ctot	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Al^{3+}	SB	CEC at pH7	V	P
		g kg^{-1}	————— $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ —————						%	mg kg^{-1}
ASF	5.1a	44.6a	8.8a	1.3a	0.1a	0.1b	10.3a	17.5a	59a	116.0b
ASC	5.5a	44.7a	7.4a	1.3a	0.1a	0.1b	8.9a	17.2a	50a	290.5a
NASF	4.4b	37.9b	1.0b	0.7b	0.2a	0.6a	2.0b	9.5b	18b	4.7c
Variance within the soil groups (%)										
ASF	1.0	45.0	7.0	1.0	0.0	0.1	11.5	20.6	95	7597.8
ASC	0.3	100.9	15.6	0.5	0.0	0.1	22.6	26.0	415	123954.7
NASF	0.1	34.7	1.4	0.5	0.0	0.1	4.1	8.7	227	12.2

Ctot: total soil carbon; SB: sum of bases; CEC: cation exchange capacity; V: base saturation; P: available phosphorus – Mehlich-1 solution. The values indicated by different letters within a column are different at $p \leq 0.05$. ASF: anthropogenic soils under forest; ASC: anthropogenic soils under cultivation; NASF: non-anthropogenic soils under forest.

Em relação ao P nos solos antropogênicos, a variação acentuada está de acordo com os relatos de Cunha et al (1997); Novotny et al (2007); Campos et al., (2012) e Linhares et al. (2012). Trata-se de solo antropogênico com elevados teores de Ca^{+2} , possivelmente, associado aos restos de ossos e resíduos orgânicos vegetais e animais, adicionados nestes sítios de maneira acidental ou proposital (Balliett, 2007). No caso do P, a variabilidade deve-se às peculiaridades das atividades pré-históricas em cada local (Pessoa Junior et al, 2012).

Em relação à CTC e C-tot, a amplitude está relacionada aos diferentes teores de MOS, à qualidade dos materiais, aos teores de carvão, à presença de fragmentos de cerâmica que juntos com

o pH modulam a formação e a distribuição das SH no solo. A maior variação foi percebida nas áreas antropogênicas sob cultivo agrícola (Cunha et al., 2009). A Tabela 4 representa os valores médios de carbono total das frações húmicas. O C-tot explica a elevada CTC nas TPIs, sendo a humina (H) a fração mais importante na composição da CTC (43-49%), ao passo que nos solos não antropogênicos sob floresta nativa (NASF), a fração ácidos fúlvicos (FA) mantém a CTC nos níveis registrados.

A relação AH/AF entre os teores de carbono na forma de ácido húmico e ácidos fúlvicos indica a mobilidade de carbono no solo. Normalmente, solos arenosos apresentam maiores relações AH/AF indicando a perda seletiva da fração mais solúvel (AF). A relação EA/HUM é a relação entre o extrato alcalino (FA + HA) e a H. Este índice indica a iluviação de matéria orgânica, e nos horizontes espódicos são encontradas as maiores relações EA/HUM, enquanto em horizontes superficiais as relações EA/HUM são em geral menores que 1 (Benites et al., 2003) (Tabela 5).

Tabela 5. Valores médios de carbono total (C-tot) das frações húmicas (FA, HA, H) e suas relações (HA:FA, EA/H), em 0-20cm de solo. FA, HA, e H são expressos em porcentagem (%) de C-tot (Cunha et al., 1997).

Groups	g kg ⁻¹			%			HA:FA	EA/H
	FA	HA	H	FA	HA	H		
ASF	6.3a	13.9a	20.1a	15a	31a	45a	2.4a	1.1a
ASC	5.1a	14.6a	19.3a	11a	33a	43a	3.2a	1.1a
NASF	5.9a	7.1b	18.6a	16a	19b	49a	1.4b	0.7a

FA: fulvic acid fraction, HA: humic acid fraction, H: humin fraction, EA: the alkali soluble fractions of humic substances (FA + HA = EA). The values indicated by different letters within a column are different at $p \leq 0.05$. ASF: anthropogenic soils under forest; ASC: anthropogenic soils under cultivation; NASF: non-anthropogenic soils under forest.

Em solos com horizonte A antropogênico, a fração predominante foi HA. Isto indica que a dinâmica do C ocorre de maneira diferenciada nesses solos, uma vez que em NASF, os teores de HA foram mais baixos. Lima et al (2002), também, observaram valores mais elevados das frações HA e H nas TPIs. A relação média HA:FA da TPI foi de 2.8 (Tabela 5). Para Zech et al. (1990), a predominância da fração FA na TPI é devido ao intenso processod e humificação de resíduos orgânicos ricos em N, P e Ca incorporados ao solo. A alta proporção da fração mais estável (HA) foi acompanhada de elevados níveis de cátions (Tabela 4).

Comparando as frações húmicas da MOS com a fertilidade, observa-se correlação negativa para NASF: quanto maior HA:FA mais baixa a CTC, devido à perda de HA (Tabela 6). Porém, isto

não ocorre na TPI, que mantém elevados níveis de HA e FA. A razão HA:FA é utilizada como indicativo da qualidade do húmus: quanto mais próxima a um, maior o grau de humificação, demonstrando a melhor qualidade do solo mesmo em se tratando de condições favoráveis à rápida mineralização da MOS. Em solos tropicais ácidos e pobres em bases, essa razão normalmente é inferior a um em função da rápida mineralização dos resíduos vegetais, das restrições edáficas e da baixa saturação de bases trocáveis, comum em solos intemperizados. Porém, na TPI a relação HA:FA não é um bom indicador da qualidade de húmus e da fertilidade do solo, relacionado ao fato de que a CTC da TPI não depende da humificação ou das condições de humificação, mas possivelmente da presença de material carbonizado. Novotny et al. (2007), destacaram que a composição estrutural de HA da TPI é muito similar ao do black C.

Tabela 6. Correlação entre a capacidade de troca de cargas (CEC, pH7.0) e substâncias húmicas (FA, HA, H) (Cunha et al., 2009).

Soil groups (CEC)	Total C	FA	HA	H	HA:FA	EA/H
ASF+ASC+NASF	0.72***	ns	0.56**	0.65**	ns	ns
ASF+ASC	0.80***	ns	ns	0.81***	ns	ns
NASF	ns	0.96*	ns	ns	-0.94	ns

ASF: anthropogenic soil under forest, ASC: anthropogenic soil under cultivation, NAS: non-anthropogenic soil, FA: fulvic acid, HA: humic acid, H: humin, EA: the alkali soluble fractions of humic substances (FA + HA = EA). *p < 0.05, **p < 0.01, ***p < 0.001, without asterix: p < 0.06, ns: not significant. ASF: anthropogenic soils under forest; ASC: anthropogenic soils under cultivation; NASF: non-anthropogenic soils under forest.

Em solos antropogênicos estudados por Cunha et al. (2009), a fração H correspondeu à maior parte do carbono orgânico total, enquanto que os solos sem horizonte A antrópico apresentaram 49%.

8.4 Conclusão

A distribuição de C nas frações húmicas demonstra que a H predomina nos solos amazônicos, porém, na TPI, no horizonte A antrópico são elevados os níveis das frações FA e HA, que não ocorrem na mesma intensidade nos solos não antropogênicos.

Na TPI, a CTC (0-20 cm) foi altamente relacionada com a fração mais estável (H) e isto implica em um modelo de manejo do solo alternativo, que pode se consolidar para a manutenção da fertilidade edáfica nos trópicos úmidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALLIETT, A. Terra Preta. Magic Soil of the Lost Amazon. **ACRES**, Austin, TX, V. 37, n. 2, 2007.

BENITES, W.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. de. **Extração e Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Solo**: um Procedimento simplificado de Baixo Custo. Embrapa, Comunicado Técnico, n. 16, 2003.

BENITES, W. DE M.; TEIXEIRA, W. G.; REZENDE, M. E.; PIMENTA, A. S. **Utilização de Carvão e Subprodutos da Carbonização Vegetal na Agricultura**: aprendendo com as Terras Pretas de Índio. In: As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas. Ed.s: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus, AM, Capítulo de livro. 286-297, 2009.

CAMPOS, M. C. C.; SANTOS, L. A. C. DOS; SILVA, D. M. P. DA; MANTOVANELLI, B. C.; SOARES, M. D. R. Caracterização física e química de terras pretas arqueológicas e de solos não antropogênicos na região de Manicoré, Amazonas. *Revista Agro@mbiente On-line*, v. 6, n. 2, 102-109, 2012.

CUEVAS, E.; MEDINA, E. Nutrient dynamics within amazonian forest ecosystems. I- Nutrient flux in fine litter fall and efficiency of nutrient utilization. **Oecologia**, Berlin, 68:466-472, 1986. <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01036756?LI=true#page-2>

CUNHA, T. J. F.; MADDARI, B. E.; CANELLAS, L. P.; RIBEIRO, L. P.; BENITES, V. DE M.; SANTOS, G. DE A. Soil Organic Matter and Fertility of Anthropogenic Dark Earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon Basin. **R. Bras. Ci. Solo**, 33:85-93, 2009.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELLAS, L.P.; NOVOTNY, E.H.; MOUTTA, R.O.; TROPOWSKY, P.M.; SANTOS, G.A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico da Amazônia (Terra Preta). *Acta Amaz.* 37:91-98, 2007.

DUNN, B. S. **Brazil**: The Home for Southerners: or, a practical account of what the author, and others, who visited that country, for the same objects, saw and did while in that empire. Stanford U., New Orleans, 272p., 1866. http://books.google.com.br/books?id=MA5NAAAIAAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

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

GERMANO, M. G.; CANNAVAN, F. DE S.; MENDES, L. W.; LIMA, A. B.; TEIXEIRA, W. G.; PELLIZARI, V. H.; TSAI, S. M. Functional diversity of bacterial genes associated with aromatic hydrocarbon degradation in anthropogenic dark earth of Amazonia. **Pesq. Agrop. Bras.**, Brasília, v.47, n.5, 654-664, 2012.

JUO, A.S.R.; FRANZLUEBBERS, K. **Tropical Soils**: Properties and management for sustainable

agriculture. Oxford University Press, 2003. 267p. <http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=dVGgQcuoibAC&oi=fnd&pg=PA3&dq=Mineralogy+and+ion+exchange+properties+of+the+particle+size+fractions+of+some+Brazilian+soils+in+tropical+humid+areas&ots=IYiid3F3gc&sig=uTXGGkbr2yqTDBW7OHfwW9X9IA#v=onepage&q&f=false>

KERN, D. C.; RODRIGUES; SOMBROEK, W. *Distribution of Amazonian Dark Earths in the Brazilian Amazon*. In: J. Lehmann, D.C.; Kern, B. Glaser. *Amazonian Dark Earths: origin, properties, Management*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. p. 51-75, 2003.

LIMA, A. B. **Influência da cobertura vegetal nas comunidades de bactérias em terra Preta de Índio na Amazônia Central Brasileira**. CENA/USP, Piracicaba, 2012. 116p. (Tese de Doutorado).

LINHARES, Carolina Rodrigues et al . Reproducing the organic matter model of anthropogenic dark earth of Amazonia and testing the ecotoxicity of functionalized charcoal compounds. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 47, n. 5, May 2012 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2012000500009&lng=en&nrm=iso>. access on 04 Dec. 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2012000500009>.

MIELNICZUK, J.; BAYER, C.; VEZZANI, F.M.; LOVATO, T.; FERNANDES, F.F. & DEBARBA, L. **Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo**. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V., V.H. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.209-248.

MILLER, R. P.; NAIR, P.K.R. Indigenous agroforestry systems in Amazonia: from prehistory to today. **Agroforestry Systems**, Springer, 66:151–164, 2006. DOI 10.1007/s10457-005-6074-1. http://download.springer.com/static/pdf/7/art%253A10.1007%252Fs10457-005-6074-1.pdf?auth66=1354728566_c01a3b4aac321743e70f8ab9f906f34b&ext=.pdf

NARDI, S.; PIZZEGHELLO, D.; MUSCOLO, A.; VIANELLO, A. Physiological effects of humic substances on higher plants. **Soil Biology & Biochemistry**, 34 : 1527–1536, 2002. http://www.humateproducts.com/images/Physiological_effects_of_humic_substances_on_higher_plants.pdf

NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; MAIA, C. M. B. DE F.; MANGRICH, A. S. O Potencial do Biocarvão (Carvão Pirogênico) no Sequestro de Carbono; na Ciclagem de Nutrientes; no Crescimento das Plantas e no Estímulo de Processos Microbiológicos. *Anais... Fertbio*, Alagoas, 2012.

NOVOTNY, E. H.; AZEVEDO, E. DE; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V. DE M.; **HATES, M.H.B.** Studies of the Compositions of Humic Acids from Amazonian Dark Earth Soils. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41 (2), pp 400–405. DOI: 10.1021/es060941x. http://www.carbolea.ul.ie/files/Studies_of_the_Compositions_of_Humic_Acids.pdf

PESSOA JUNIOR, E. S.; SOUZA, W. B. DE; SOUZA, K. DOS S. DE; PIO, M. C. DA S.; SANTANA, G. P. Terra Preta de Índio na Região Amazônica. *Scientia Amazonia*, v. 1, n.1, 1-8, 2012. Revista on-line <http://www.scientia.ufam.edu.br>

PETTER, F. A.; MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian

savannah soils. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** [online]. 2012, vol.16, n.7 [cited 2012-12-04], pp. 761-768 . Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662012000700009&lng=en&nrm=iso>. ISSN 1415-4366. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012000700009>.

REZENDE, E. I. P.; ANGELO, L. C.; DOS SANTOS, S. S.; MANGRICH, A. S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. **Rev. Virtual Quim.**, 3(5), 426-433, 2011.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T. M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, 79:117-161, 1997.