

O Carbono Pirogênico

Tony Jarbas Ferreira Cunha
Etelvino Henrique Novotny
Beáta Emöke Madari
Vinicius de Melo Benites
Ladislau Martin-Neto
Gabriel de Araújo Santos

O domínio do fogo foi um dos mais importantes eventos que possibilitaram a hegemonia humana sobre a Terra, sendo a primeira evidência do seu uso, ainda pelos hominídeos, datada de 1 a 1,5 milhão de anos (Crutzen & Andreae, 1990). Com o surgimento do *Homo sapiens*, as queimadas foram expandidas em todos os continentes (Malingreau et al., 1985) e datação de carvão em sedimentos mostra uma correlação entre as taxas de queima (incidência de fogo) e os assentamentos humanos (Crutzen & Andreae, 1990). Ainda hoje grandes queimadas são utilizadas em todo o mundo tendo como objetivo a abertura de novas áreas para uso agropecuário. No Brasil, praticamente uma área do tamanho do Estado de Alagoas é queimada anualmente na Floresta Amazônica.

Entretanto, desde o aparecimento das gimnospermas, há cerca de 360 milhões de anos, queimadas naturais sempre ocorreram (Jones & Rowe, 1999). Altas concentrações de carbono pirogênico em sedimentos do cretáceo/terciário sugerem que o final da idade dos répteis na terra, há cerca de 65 milhões de anos, foi associado a grandes incêndios globais que emitiram para a atmosfera grandes quantidades de carbono pirogênico (Wolbach et al., 1985).

O papel do fogo foi e ainda é de grande importância no desenvolvimento da humanidade. Povos antigos valiam-se do fogo não somente no preparo dos alimentos, como também em rituais religiosos, práticas de defesa, fertilização dos solos e atividades beligerantes. Segundo Spurr & Barnes (1973) o fogo é o fator dominante na história de ecossistemas florestais, e a grande maioria das florestas do mundo, com exceção das florestas permanentemente úmidas e de cinturões mais úmidos nos trópicos, foi queimada em intervalos frequentes de mais ou menos mil anos, concordando com as informações de Crutzen & Andreae (1990).

Nos incêndios naturais e provocados, na queima de combustíveis fósseis, madeira e carvão, bem como na incineração de detritos, geralmente, ocorre a combustão incompleta do material orgânico, o que leva à formação de uma série de compostos genericamente denominados carbono pirogênico. Esses compostos, pela sua recalcitrância, representam um importante reservatório de carbono estável, podendo mitigar o aumento da concentração atmosférica de CO₂, e também desempenham importante papel na fertilidade dos solos, especialmente quando química e biologicamente alterados.

Definições

Carbono pirogênico

Smernik et al. (2000) utilizam o termo carbono pirogênico para descrever o mais inerte componente da matéria orgânica (o componente grafítico), e o termo carvão é usado para descrever uma grande variedade de materiais orgânicos de coloração preta e altamente aromáticos formados durante a combustão, mas que não precisam ter a estrutura grafítica. Por sua vez, e Cope & Chaloner (1980) consideram que a combustão de materiais derivados de plantas leva à formação de duas amplas categorias, carvão e carbono pirogênico, este é formado a temperaturas superiores a 600 °C, aquele a temperaturas inferiores a 600 °C.

Novakov (1984) definiu o termo carbono pirogênico como “material produzido por combustão e que apresenta microestrutura grafítica”. Termos como carvão (chacoal), fuligem (soot) e carbono elementar são encontrados na literatura como sinônimos de carbono pirogênico apesar de não existir uma terminologia geralmente aceita (González-Pérez et al., 2004).

Entretanto, Simpson & Hatcher (2004a) utilizam o termo carbono pirogênico para descrever diferentes produtos da combustão incompleta, tais como: fuligem, carvão e grafite. Além disso, Schmidt & Noack (2000) afirmam que não existe um consenso geral no que diz respeito a um ponto divisório entre as diferentes propriedades físicas e químicas do carbono pirogênico, ou seja, um limite entre os diversos subprodutos da combustão que têm sido considerados como carbono pirogênico.

González-pérez et al. (2004) propuseram Uma melhor descrição para carbono pirogênico, na qual este pode ser entendido como “um contínuo entre materiais de plantas parcialmente carbonizadas, tais como carvão e material grafítico e partículas de fuligens condensadas na fase gasosa”. Nessa definição é importante acrescentar, como precursores do carbono pirogênico, todos os materiais orgânicos, sintéticos ou naturais. por conseguinte, tanto carvão, grafite e fuligem de materiais carbonáceos são considerados como carbono pirogênico, sendo essa uma forma altamente recalcitrante de carbono orgânico e, assim, embora sofra alguma degradação nos solos (Bird et al., 1999) e no ambiente, sua incorporação neste é de suma importância para o sequestro de carbono (Schmidt & Noack, 2000; Sombroek et al., 2003).

Substâncias húmicas

A fração orgânica do solo representa um sistema complexo, composto de diversas substâncias, sendo sua dinâmica determinada pela incorporação de material orgânico (quer seja carbonizado ou não) e pela transformação deste pela ação de diferentes grupos de microrganismos, enzimas e da fauna do solo, além de fatores abióticos tais como: temperatura, irradiação solar e reações químicas.

A matéria orgânica do solo, excetuando os organismos vivos, constitui-se de uma mistura de compostos vegetais e animais em vários estágios de decomposição, além de substâncias orgânicas sintetizadas química e biologicamente. Esse material complexo pode ser dividido em substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas) e não húmicas (proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos orgânicos de baixa massa molar, ceras e outros). Esses compostos são fortemente associados e não totalmente separados um dos outros.

As substâncias não húmicas pertencem a grupos bem conhecidos da química orgânica e suas características físicas e químicas são assaz difundidas. Tais substâncias, Geralmente, correspondem aos compostos facilmente degradados por microorganismos, tendo, normalmente, tempo curto de vida nos solos e sedimentos. Por sua vez, as substâncias húmicas são os maiores constituintes da fração orgânica dos solos, sedimentos e águas, ocorrendo praticamente em todos os ambientes terrestres e aquáticos. Surgem da degradação de resíduos de plantas e animais e da atividade sintética de microorganismos (Kononova, 1982). As substâncias húmicas são compostos orgânicos macromoleculares (Schulten & Schnitzer, 1993) ou estruturas supramoleculares (Piccolo et al., 1996), com massa molar aparente variando de poucas centenas a diversos milhares de unidades de massa atômica. Elas diferem de biopolímeros tanto por sua estrutura, quanto por sua longa persistência no solo (Sposito, 1989; Stout et al., 1995). Elas são amorfas, de cor escura, parcialmente aromáticas, principalmente hidrofílicas e quimicamente complexas. Comportam-se como materiais polieletrólitos (Schnitzer e Khan, 1978), ou seja, quando dissociadas em solução, não apresentam uma distribuição uniforme de cargas positivas e negativas na solução, mas sim com íons de carga oposta à “macromolécula” ligados a ela e íons de mesma carga difundidos na solução.

As substâncias húmicas podem ser fracionadas por critérios de solubilidade a diferentes valores de pH, sendo os ácidos fúlvicos solúveis a qualquer pH, os ácidos húmicos solúveis apenas em meio alcalino e as huminas insolúveis a qualquer valor de pH, essas últimas são o resíduo orgânico do solo após a extração da matéria orgânica por NaOH (Stevenson, 1994).

Efeitos do Fogo

No solo

As queimadas, em sistemas florestais, freqüentemente exercem importantes efeitos sobre a fertilidade dos solos (Wardle et al., 1998; Kleinman et al., 1995), incluindo o aumento da decomposição da matéria orgânica mais lábil com o conseqüente aumento da disponibilidade de cátions e do pH (Tamm, 1991).

Depois das queimadas, a liberação de nutrientes da biomassa pode torná-los disponíveis para as culturas, favorecer as perdas deles por volatilização e lixiviação ou mantê-los ligados a complexos altamente recalcitrantes (Ramakrishnan, 1992). Esses resultados são altamente dependentes da intensidade da queima, que pode ser o mais importante fator a influenciar a fertilidade do solo (Andriess, 1987).

A importância das cinzas, como fonte de fósforo, potássio, cálcio e magnésio em solo, tem sido reportada na literatura. Seu efeito no aumento do pH do solo e no suprimento de nutrientes foi mencionado por Sanchez et al. (1983). Entretanto, esse efeito sobre a fertilidade é curto, haja vista que, após alguns cultivos, a disponibilidade de nutrientes diminui, advindo daí a necessidade do uso de fertilizantes para a manutenção da fertilidade do solo.

Fölster (1986) estimou que a serrapilheira e cinzas contribuem com 50-80% da fertilidade dos solos sob florestas tropicais. Essa percentagem diminui no cerrado e em pastagens (Nye & Greenland, 1960).

A queima também favorece o aumento do pH e a diminuição da saturação de alumínio, o que é um benefício agrônômico em solos ácidos (Kleinman et al., 1995). Nem todos os nutrientes são imediatamente liberados após a queima, porque muitos deles permanecem ligados às cinzas e à matéria orgânica do solo, e só são disponibilizados após a decomposição desses materiais.

Apesar desses benefícios, a queimada pode promover a degradação dos solos. Por exemplo, quanto maior é a temperatura da queima maior é a volatilização do nitrogênio e sua perda para a atmosfera (Andriess, 1987). Enxofre e carbono são também volatilizados durante a queima (Christanty, 1986). E assim altas temperaturas levam à perda da matéria orgânica das camadas mais superficiais dos solos (Andriess & Koopmans, 1984).

Em solos de baixa fertilidade natural, a perda da matéria orgânica queimada e daquela posteriormente transportada por erosão leva à diminuição da capacidade de troca catiónica (CTC) (Driessen et al., 1976), o que se torna um grande problema para a exploração agrícola em áreas tropicais, onde a maior parte da CTC dos solos é devida à matéria orgânica. Nessa situação, há necessidade de aporte de insumos para a obtenção de rendimentos satisfatórios.

Outrossim as queimadas removem a cobertura do solo, expondo-o aos efeitos das chuvas, a erosão eólica e ao impacto direto da radiação solar. Essa exposição pode resultar no encrostamento e selamento superficiais dos solos, na volatilização de nutrientes, e por fim em erosão hídrica e eólica (Van Wambeke, 1992). Mudanças físicas são também iniciadas, incluindo a dessecação do solo via evaporação (Uhl et al., 1981), alteração da textura (Ahn, 1974), e a deterioração da estrutura do solo (Christanty, 1986). Finalmente, a queima influencia a natureza da sucessão ecológica, por prejudicar e destruir sementes e sistemas de propagação vegetativa, além de criar condições favoráveis à regeneração de espécies invasoras (Seibert, 1990).

Na matéria orgânica do solo

O efeito do fogo sobre a matéria orgânica do solo é altamente dependente, entre outros fatores, do tipo de fogo e da intensidade deste, do tipo de solo e umidade deste e da natureza do material carbonizado (González-Pérez et al., 2004). Knicker et al. (1996) postularam que, para se executar um

estudo sistemático sobre o efeito do fogo na matéria orgânica do solo, deveria ser considerado que os resultados finais dependem, no mínimo, de três fatores: a) a entrada de plantas carbonizadas [mais genericamente: material carbonáceo]; b) as mudanças estruturais “in situ” dos compostos húmicos nativos durante a queimada e c) entradas e saídas, após a queimada, de espécies colonizadoras e dos processos erosivos favorecidos pela remoção da vegetação.

Almendros & Leal (1990) propuseram um modelo genérico para a dinâmica da matéria orgânica após intensa carbonização (Fig. 1).

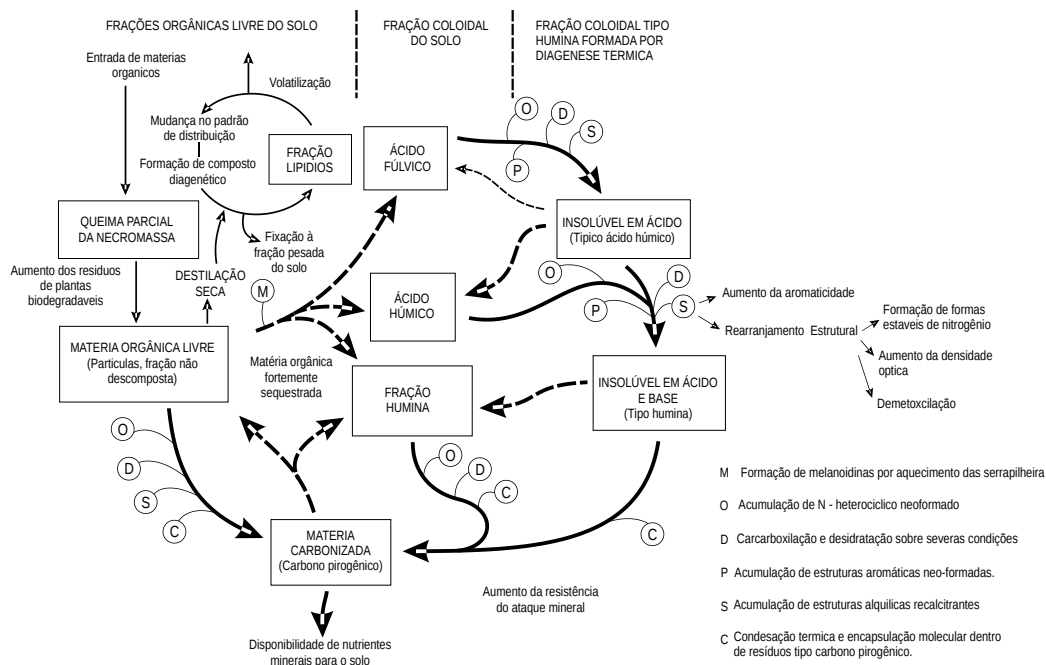


Fig. 1. Esquema mostrando a dinâmica da matéria orgânica dos solos quando afetada por queimadas severas. Adaptado de Almendros & Leal (1990).

Baseado no esquema proposto por Almendros & Leal (1990), pode-se inferir que os grupos funcionais oxigenados das moléculas húmicas são especialmente lábeis quando submetidos ao aquecimento.

Em queimadas naturais, parte da fração ácido húmico pode ser transformada em humina. Simultaneamente, parte da fração ácido fúlvico pode transformar-se em ácidos húmicos. Entradas adicionais de materiais de lignina alcalino-solúvel, herdados da combustão incompleta da biomassa em adição a compostos neoformados através da condensação de aminoaçúcares, contribuirá para a insolubilidade dos ácidos húmicos formados a partir dos ácidos fúlvicos (González-Pérez et al., 2004).

O fogo exerce impacto direto sobre o solo e um desses impactos é a queima da biomassa, fonte primária da matéria orgânica do solo (Zech & Guggenberger, 1996). À alta temperatura (200 a 450 °C), parte dos materiais orgânicos, vivos ou mortos, sofre a combustão completa resultando em CO₂, água e cinzas; e parte é carbonizada, levando à formação de fumaça, fuligem, carvão e cinzas. Devido ao fato do solo, quando seco, não ser um bom condutor de calor (Skjemstad & Graetz, 2003) e, em condições ambientais, a disponibilidade de oxigênio ser limitada, a combustão é incompleta, o que favorece uma produção mais eficiente de carbono pirogênico em detrimento da combustão completa.

Fumaça e partículas de fuligem podem deslocar-se por longas distâncias através da atmosfera (Crutzen & Andreae, 1990). Já o carvão e as cinzas normalmente permanecem onde foram formados devido ao grande tamanho das suas partículas; contudo, podem ser transportados posteriormente por processos erosivos.

O efeito do fogo sobre a evolução da matéria orgânica do solo tem sido comparado a processos naturais de evolução, tais como: humificação e polimerização (Almendros et al., 2003). Entretanto, existem diferenças qualitativas importantes entre a estrutura molecular de substâncias húmicas afetadas pelo fogo ou irradiação solar e aquelas formadas por processos de humificação, onde as atividades enzimática e microbiana predominam. Processos bioquímicos levam à formação de constituintes moleculares contendo grupos oxigenados enquanto que, na presença do fogo, grupos oxigenados externos são removidos, favorecendo o surgimento de materiais de reduzida solubilidade e propriedades coloidais (Almendros et al., 1992).

Estudos realizados em ecossistemas naturais, bem como em laboratório, simulando o efeito do fogo sobre o solo, têm demonstrado que o material piromórfico proveniente das queimadas consiste de substâncias macromoleculares relativamente inertes, principalmente derivadas da biomassa vegetal, e de natureza altamente aromática (Almendros et al., 1984, 1992; Knicker et al., 1996; Baldock & Smernik, 2002).

Golchin et al. (1997), estudando o efeito da vegetação e da queima na composição química da matéria orgânica em solos derivados de cinzas vulcânicas, observaram que, em pastagens onde ocorre queima anual, a matéria orgânica do solo e os ácidos húmicos continham grandes proporções de carbono aromático e carboxilas, enquanto o carbono alifático contribuiu com apenas 19% na composição da matéria orgânica do solo, dados que corroboram os obtidos por diversos outros autores (Zech et al., 1990; Glaser et al., 2001; González-Pérez et al., 2004; Kramer et al., 2004; Cunha, 2005; Novotny et al., 2006a,b). Quando as pastagens foram tomadas pela floresta, a natureza química da matéria orgânica do solo e dos ácidos húmicos mudou. As maiores mudanças constatadas pelos autores ocorreram dos primeiros 20 a 30 anos. Essas mudanças consistiram na diminuição do carbono aromático e aumento do carbono alifático. Em solos sob floresta nativa, a matéria orgânica do solo apresentou natureza altamente alifática, onde o C-alifático contribuiu com 35% do carbono total desses solos.

De modo geral, mudanças na matéria orgânica do solo causadas pelo fogo ou calor levam à definição de “húmus piromórfico” (González-Pérez et al., 2004): “material composto de substâncias macromoleculares reorganizadas, apresentando fraca propriedade coloidal e alta resistência à degradação microbiana”, conforme demonstrado em experimentos de laboratório, com amostras aquecidas tanto natural quanto artificialmente (Almendros et al., 1984). Dessa forma, durante a queima da biomassa, uma considerável reorganização das formas de carbono ocorre, e formas de carbono orgânico resistente à oxidação e refratário, com longos tempos de residência, incluindo o carbono pirogênico, são formadas (Schulze et al., 2000).

Considerando que a formação do carbono pirogênico depende da volatilização do carbono exposto ao fogo (carbono volatilizado/carbono exposto CV/CE), Kuhlbusch et al. (1996) investigaram a formação deste material refratário em queima de pastagem em condições de campo e de laboratório em contêineres (Fig. 2).

Na Figura 2 pode-se observar o aumento da razão black carbon (carbono pirogênico)/carbono exposto com o aumento do carbono volatilizado (CV) pelo fogo. Esta conversão diminui até o ponto onde todo carbono é volatilizado. Os autores observaram que a máxima conversão determinada, tanto em estudo de campo quanto no de laboratório, foi de 1,3 e 1,8 respectivamente.

Baseados nesses fatores de conversão e em dados reportados por Fearnside et al. (1993), Kuhlbusch & Crutzen (1995) estimaram a taxa anual de formação de carbono pirogênico, Tabela 1.

Na Tabela 1, adaptada de Kuhlbusch & Crutzen (1995), observa-se que a maior taxa de carbono pirogênico no resíduo, após exposição do carbono à volatilização, foi obtida com a mudança no uso da terra, seguida pela retirada permanente da floresta.

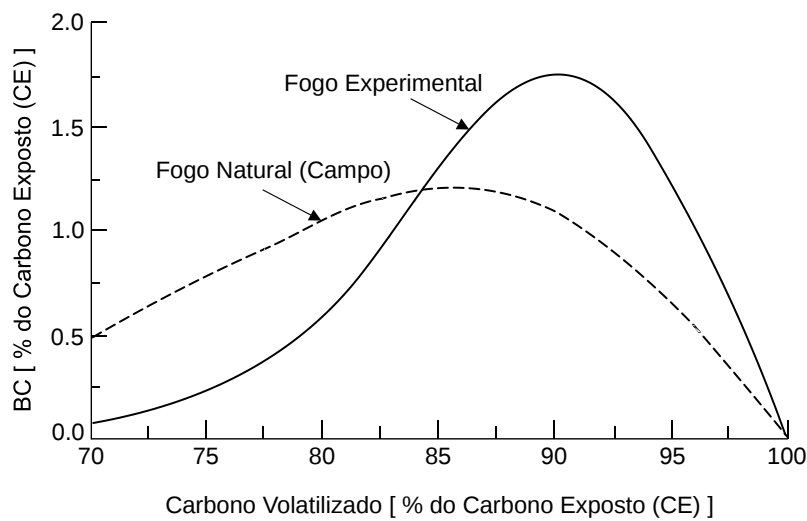


Fig. 2. Formação de black carbon (carbono pirogênico) em função da volatilização do carbono. Adaptado de Kuhlbusch et al. (1996).

Tabela 1. Estimativa global de formação de carbono pirogênico no resíduo.

Fonte	Carbono exposto (CE)	Fator de conversão	Carbono pirogênico no resíduo
	Tg C ano ⁻¹	BC/CE (%)	Tg C ano ⁻¹
Mudança no uso da terra	1000 – 2000	1,5 – 3,0	15 – 60
Desflorestamento permanente	500 – 1400	1,5 – 3,0	8 – 42
Queimadas em savanas	400 – 2000	1,0 – 2,0	4 – 40
Combustão da madeira	300 – 600	2,5 – 3,5	8 – 21
Resíduos agrícolas	500 – 800	1,0 – 2,0	5 – 16
Total	2700 - 6800	-	40 - 179

BC/CE: black carbon (carbono pirogênico)/carbono exposto.
Fonte: adaptado de Kuhlbusch & Crutzen (1995)

A formação de carbono pirogênico a partir de materiais vegetais também libera oxigênio (1 mol C na planta → 1 mol de carbono pirogênico + 1,9 moles de O). Uma estimativa da liberação de oxigênio, baseada no registro mais antigo de carvão (340 milhões de anos BP) e assumindo uma média de formação de carbono pirogênico de 10%, leva à liberação de oito vezes mais O2 que os conteúdos atmosféricos atuais (Kuhlbusch, 1999).

Nas Substâncias Húmicas

Durante grandes queimadas, ocorrem consideráveis rearranjos de formas de carbono, e formas de carbono orgânico, resistentes à oxidação e refratários, tais como carbono pirogênico, são formadas (Schulze et al., 2000).

A ocorrência de queimadas em ecossistemas florestais tem efeitos duradouros tanto na composição microbiana, quanto na matéria orgânica do solo (González-Pérez et al., 2004). As alterações de ecossistemas naturais provocadas pelo fogo afetam a transformação da matéria orgânica e conseqüentemente toda a dinâmica do carbono no solo.

Segundo Seiler & Crutzen (1980), a queima da biomassa leva a uma significativa produção de materiais vegetais carbonizados, e o aquecimento da matéria orgânica do solo resulta em considerável aumento na aromaticidade da matéria orgânica remanescente, em detrimento de grupos carboxílicos e estruturas alifáticas (Almendros et al., 1992).

Almendros & Leal (1990) modelaram e estudaram em detalhes as possíveis transformações exercidas pelo fogo sobre as frações ácido húmico e ácido fúlvico do solo e observaram severas modificações, principalmente nas propriedades de solubilidade. Nos estágios iniciais, metade dos ácidos húmicos foi rapidamente transformada em material molecular insolúvel em meio alcalino, insolubilidade que se tornou maior à medida que aumentou o estágio de aquecimento. Similar comportamento foi observado para a fração ácido fúlvico, que primeiro foi transformada em moléculas insolúveis em meio ácido (como ácidos húmicos) e em seguida em substâncias moleculares insolúveis em meio alcalino (como a humina), conforme Figura 3.

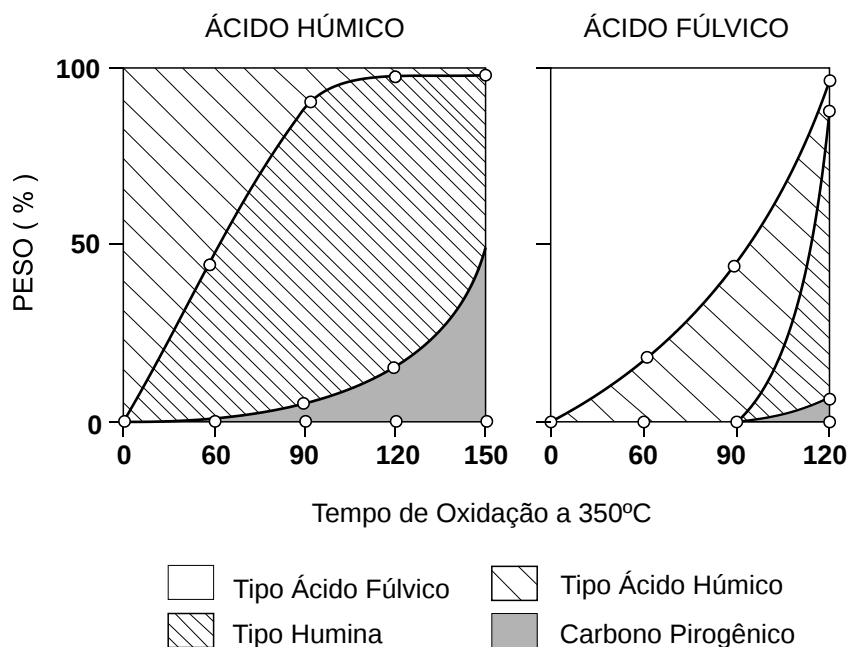


Fig 3. Transformação progressiva de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos em função do aumento da temperatura em condições controladas de laboratório. Os dados são expressos como percentagem do peso final. Adaptado de Almendros & Leal (1990).

Os autores também observaram, após oxidação alcalina da fração ácido húmico e fúlvico com permanganato, que uma quantidade variável de resíduos negros não oxidados permaneceu. Esses resíduos foram caracterizados como carbono pirogênico após caracterização química e espectroscópica.

As principais modificações observadas por Almendros & Leal (1990) foram na solubilidade dos materiais, estando esta relacionada às mudanças na composição elementar das frações húmicas. O aquecimento diminuiu a razão H/C, sugerindo um aumento na aromaticidade das frações húmicas, e uma diminuição da razão O/C, indicando uma substancial perda de grupos funcionais contendo oxigênio. Desidratação e descarboxilação foram observadas após a queima, o que pode explicar as alterações progressivas nas propriedades coloidais dos solos afetados por queimadas (González-Pérez et al., 2004).

Em função do aquecimento progressivo de ácidos húmicos, Gonzáles-Pérez et al. (2004) observaram, por análise de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN), uma queda substancial de grupos alifáticos e O-alifáticos e grupos carboxílicos. Entretanto, grupamentos aromáticos aumentaram com o tempo de aquecimento (Fig. 4).

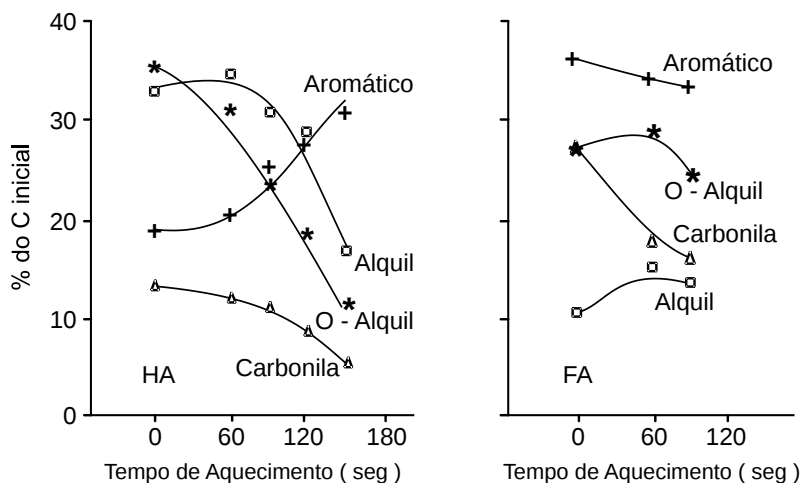


Fig. 4. Mudança nos diferentes tipos de carbono detectado por ^{13}C RMN de ácidos húmicos como resultado do aquecimento. As percentagens dos diferentes tipos de carbono foram calculadas em termos de perdas de carbono sob condições de laboratório. Adaptado de Gonzáles-Pérez et al. (2004).

Durante a queima de materiais orgânicos, aumento na aromaticidade das frações húmicas também foi observado por Almendros et al. (1988, 1992). Constatou-se que esse aumento não é causado somente por um enriquecimento seletivo de componentes aromáticos resistentes ao aquecimento, mas principalmente por reações de neoformação endotérmica envolvendo prévia desidratação de carboidratos, aminoácidos e cadeias alquílicas não saturadas (Golchin et al., 1997).

Do acima exposto, fica claro que o aumento da aromaticidade das substâncias húmicas devido à queima deve-se não apenas ao enriquecimento seletivo de componentes aromáticos, por conta da oxidação de materiais mais lábeis, mas também por neoformação de componentes aromáticos a partir de alterações dos componentes menos recalcitrantes.

Estudando as substâncias húmicas de solos da Amazônia, observou-se (Cunha, 2005; Novotny et al., 2006), por análise de ^{13}C RMN, que os ácidos húmicos originados dos solos antrópicos, com elevado teor de carbono pirogênico, contiveram maior proporção de estruturas aromáticas que os ácidos húmicos extraídos de solos que não foram submetidos a queimas intensivas ou que não receberam material carbonizado em grandes quantidades no passado (solos não antrópicos).

Observou-se também que, entre os diferentes grupos, os ácidos húmicos em solos não antrópicos são mais ricos em grupamentos alifáticos, metoxílicos e em estruturas de polissacarídeos. As maiores concentrações de carbono aromático, incluindo também carbono fenólico, foram observadas nos ácidos húmicos provenientes dos solos antrópicos ricos em carbono pirogênico.

A natureza dos ácidos húmicos estudados foi mais alifática que a observada em ácidos húmicos de regiões temperadas (Chen & Pawluk, 1995). A maior alifaticidade dos ácidos húmicos em solos de regiões tropicais e subtropicais, provavelmente, está relacionada à maior estabilização de estruturas alifáticas em solos com predomínio de minerais de carga variável, devido à forte interação com a matriz mineral, além da ciclagem mais rápida da MOS (Oades et al., 1989; Parfitt et al., 1997). Esses resultados são compatíveis com as variações observadas por Ussiri & Johnson (2003) para ácidos húmicos de solos florestais.

Um importante parâmetro que pode ser obtido de análise por ^{13}C RMN é o grau de aromaticidade, que é a proporção, em porcentagem, de grupos aromáticos (arila e O-arila) na composição dos ácidos húmicos (Baranciková et al., 1997; Hatcher et al., 1981; Pérez et al., 2004). Os resultados dessa análise indicaram que os ácidos húmicos extraídos dos solos antrópicos ricos em carbono pirogênico têm grau de aromaticidade mais elevado (36%) em relação aos dos solos não antrópicos (25%). Estes estão de acordo com valores médios observados para a maioria das substâncias húmicas, que é de aproximadamente 35% (Malcolm, 1989). A menor concentração do carbono aromático nos ácidos húmicos originados dos solos não antrópicos foi acompanhada de uma maior percentagem do carbono alifático em comparação aos solos antrópicos.

No que diz respeito ao efeito das queimadas sobre a estrutura orgânica de materiais vegetais (madeira pesada e madeira leve) submetidos à queima, Czimeczik et al. (2002) informaram que a carbonização a $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultou em perda de estruturas O-alifáticas e di-O-alifáticas, e um grande aumento do carbono aromático. Foi observado pequeno aumento na intensidade de grupos fenólicos e largo sinal na região alifática, incluindo metil e pequenas cadeias alifáticas ligadas ao carbono aromático.

Com o aumento da temperatura, a característica aromática dos materiais carbonizados aumentou (Czimeczik et al., 2002), enquanto carbonos fenólicos e estruturas alifáticas diminuíram. Do exposto acima, percebe-se que a temperatura é o fator de controle na determinação da composição qualitativa dos materiais carbonizados.

González-Vila et al. (2002) reportaram a formação de carbono orgânico refratário em solos naturais afetados por fogo, utilizando estudos de pirólise e ^{13}C RMN. Os produtos da pirólise liberados pelo solo, que não sofreram efeito de queimada (controle), incluíram uma ampla variedade de moléculas provenientes de carboidratos, lignina, lipídeos e proteínas. No solo afetado pelo fogo, a maioria das moléculas encontradas no solo controle estava ausente e a dominância de material aromático altamente refratário (não pirolisável) foi observada.

Em resumo, o fogo afeta grupos funcionais contendo oxigênio nas substâncias húmicas. Parte do ácido húmico formado pode ser transformada em humina. Simultaneamente, parte dos ácidos fúlvicos pode transformar-se em ácidos húmicos. A entrada adicional de materiais lignínicos alcalino-solúveis provenientes da combustão incompleta da biomassa, juntamente com produtos formados a partir da condensação de açúcares redutores e grupos aminados provenientes de aminoácidos e peptídeos com posterior formação de melanoidinas (reação de Maillard), podem contribuir para que os ácidos húmicos formados passem para uma forma insolúvel (humina).

Formação do Carbono Pirogênico - O Modelo Contínuo de Combustão

Nesse modelo, o carbono pirogênico é um contínuo de produtos da combustão incompleta, abrangendo desde material orgânico levemente carbonizado até fuligem e carbono pirogênico grafítico altamente condensado e recalcitrante. Todos os componentes desse contínuo têm um alto conteúdo de carbono, são quimicamente heterogêneos e predominantemente aromáticos (Masiello, 2004).

A aromaticidade do carbono pirogênico aumenta conforme o aumento da temperatura ou tempo de carbonização. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C na região do infravermelho tem mostrado que a carbonização da madeira leva à perda de sinais atribuídos à celulose (carboidratos) e lignina, e ao ganho de sinais nas regiões aromáticas e O-aromáticas (Baldock & Smernik, 2002).

No outro extremo do contínuo encontra-se a fuligem, cuja formação é fundamentalmente diferente do carvão. O carbono pirogênico, na forma de fuligem, forma-se durante a queima, pela condensação de pequenas partículas voláteis na fase gasosa, que são recombinadas por reações de radicais livres, formando estruturas aromáticas condensadas com diferentes números de anéis. O resultado dessas reações é uma variedade de compostos, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e materiais altamente grafitizados (Schmidt & Noack, 2000).

Masiello (2004), em sua revisão da literatura, afirma que, embora os integrantes do contínuo de combustão compartilhem a mesma origem e apresentem estrutura básica semelhante (aromáticas condensadas e deficientes em hidrogênio), há importantes diferenças quanto a sua morfologia, tamanho e reatividade.

O carvão guarda características físicas e químicas de seus precursores de tal forma que é possível identificar o composto orgânico que lhe deu origem. Já na fuligem, que é formada da condensação de compostos voláteis simples, essa identificação não é possível, exceto eventualmente por técnicas isotópicas tais como espectroscopia de massa ($\delta^{13}\text{C}$). Visto que medidas de $\delta^{13}\text{C}$ em materiais vegetais artificialmente queimados mostraram que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para o carbono pirogênico podem ser relacionados ao tipo da vegetação submetida à queima (Bird & Gröcke, 1997).

Normalmente as partículas de carvão são muito maiores que as de fuligem, o que limita em muito seu transporte, destarte, a sua presença indica proximidade do local do fogo. Por sua vez, as partículas de fuligem de escala micrométrica podem permanecer em suspensão na atmosfera por meses e, desse modo, serem transportadas a longas distâncias.

A reatividade do carbono pirogênico também varia no contínuo de combustão; contudo, a decomposição do carvão é muito mais rápida que a da fuligem, quando expostos a oxidantes químicos em condições de laboratório. Experimentos de campo também indicam que a labilidade do carvão, em condições ambientais, é muito maior que a da fuligem, devido à degradação biológica e foto-oxidação (Masiello, 2004).

A quantidade e tipo de carbono pirogênico produzido pelo fogo não somente é influenciada pelo tipo de combustível, como também pelas condições, intensidade e duração da queima (Kuhlbusch et al., 1996). Conseqüentemente, a quantidade de carbono pirogênico produzida e a sua composição podem variar bastante. A produção de carbono pirogênico tem aumentado durante os últimos séculos, devido às grandes queimadas de florestas e à queima de combustíveis fósseis pela indústria. Esta última é uma importante fonte de carbono pirogênico, principalmente, em países altamente industrializados (Schmidt & Noack, 2000), como Estados Unidos, Japão e alguns países da Europa (Crutzen & Andreae, 1990).

Apesar da importância do fogo na formação do carbono pirogênico, existe muito pouca informação sobre as taxas de produção de carvão em eventos de queimas naturais (Skjemstad & Graetz, 2003).

Métodos Usados para Estudos do Carbono Pirogênico em Solos

As técnicas disponíveis para o estudo do carbono pirogênico em solos incluem vários métodos: ópticos (Skjemstad et al., 1996; Golchin et al., 1997); microscópicos (Poirier et al., 2000; Skjemstad et al., 2002); térmicos (Gustafsson & Gschwend, 1998; Benites et al., 2005; Cunha, 2005); químicos (Wolbach & Anders, 1989; Glaser et al., 1998); espectroscópicos (Knicker et al., 1996; Novotny et al., 2006a,b) e; utilização de marcadores moleculares (Glaser et al., 1998; Elias, 2001).

Quantificação do carbono pirogênico

A quantificação do carbono pirogênico em solos tem sido tarefa difícil, e diversos métodos têm sido utilizados para obter medidas dos conteúdos de carbono pirogênico. Um método padronizado e aceitável para medidas de carbono pirogênico não existe, apesar da grande necessidade da determinação dos conteúdos em solos bem como do entendimento do ciclo e fluxos do carbono na natureza (Kuhlbusch, 1998).

Smith et al. (1995) utilizaram pela primeira vez a espectroscopia de infravermelho no estudo do carbono pirogênico. Mais recentemente os estudos com carbono pirogênico iniciam-se com o isolamento desse componente material dos materiais de solos e sedimentos, por processos de oxidação que objetivam eliminar toda a matéria orgânica deixando apenas o carbono pirogênico. As amostras são usualmente desmineralizadas por tratamentos com HF/HCl antes da oxidação (Derenne & Largeau, 2001).

Smith et al. (1995) utilizaram pela primeira vez a espectroscopia de infravermelho no estudo do carbono pirogênico. Mais recentemente os estudos com carbono pirogênico iniciam-se com o isolamento desse componente material dos materiais de solos e sedimentos, por processos de oxidação que objetivam eliminar toda a matéria orgânica deixando apenas o carbono pirogênico. As amostras são usualmente desmineralizadas por tratamentos com HF/HCl antes da oxidação (Derenne & Largeau, 2001).

No que diz respeito aos reagentes utilizados para a oxidação, tem sido utilizado mais freqüentemente o ácido nítrico concentrado a quente, ácido sulfúrico/dicromato de potássio, peróxido de hidrogênio (Bird & Gröcke, 1997; Verado, 1997) e o hipoclorito de sódio (Simpson & Hatcher, 2004a,b). Oxidações térmicas são executadas a 340°C por 2h ou 375°C por 24h em atmosfera de nitrogênio (Kuhlbusch & Crutzen 1995), e foto-oxidação envolvendo irradiação UV de alta energia (Skjemstad et al., 1996). Após a oxidação, os resíduos são caracterizados por análise elementar, ressonância magnética nuclear e colorimetria. Para a quantificação do carbono pirogênico, o uso de balanço de massa e a combustão em CO₂ catalisada pelo Cr₂O₃ têm sido também utilizados (Verado, 1997). Utilizando a oxidação parcial do carbono pirogênico com ácido nítrico Glaser et al. (1998) quantificaram os produtos resultantes (ácidos benzenocarboxílicos) por cromatografia gasosa.

Trabalhando com comparação de métodos, Schmidt et al. (2001) testaram diversas formas de oxidação térmica, oxidação química por foto-oxidação e oxidação química com marcador molecular em solos da Austrália. Eles mostraram que a eliminação de partículas minerais antes da oxidação térmica ou química reduz em muito a quantidade de resíduos depois da oxidação, tornando o tratamento mais eficiente. Os autores observaram que os valores obtidos para o carbono pirogênico foram bastante diferentes entre os diversos métodos estudados. Isso mostra a dificuldade em se averiguar os conteúdos de carbono pirogênico em solos.

A natureza heterogênea da matéria orgânica e a ampla variedade de compostos que estão envolvidos na definição de carbono pirogênico (carvão, fuligem e outros produtos provenientes da combustão incompleta da biomassa) são também a principal razão para a ampla variação nos valores de carbono pirogênico reportados na literatura. A complexidade e heterogeneidade química do carbono pirogênico torna difícil um método que abranja todos os compostos do contínuo de combustão sem sobrestimar ou subestimar algum desses compostos. As principais fontes de erros são: a transformação de compostos não derivados da combustão em pirogênicos, principalmente pelos métodos oxidativos e térmicos; inabilidade na detecção de carbono pirogênico e a detecção de material não pirogênico como se o fosse (Masiello, 2004).

Segundo Schmidt et al. (2001) e Simpson & Hatcher (2004a,b), apesar de se utilizar diferentes técnicas para a avaliação do carbono pirogênico, tem sido especulado que muitos dos valores publicados são superestimados devido ao fato de que os próprios processos de oxidação envolvidos nas análises podem levar à formação de “carbono pirogênico”.

Quando a quantidade de carbono pirogênico foi determinada através da quantidade de ácido benzenocarboxílico ou após foto-oxidação, os valores observados foram muito maiores que os obtidos através da oxidação química e térmica, levando dessa forma a uma superestimação do carbono pirogênico por esses métodos.

Entretanto, os baixos valores obtidos através da oxidação química e térmica podem refletir uma parcial destruição de partículas de carbono pirogênico, e, destarte, levar a uma subestimação das quantidades dessa forma de carbono (Derenne & Largeau, 2001). Visando a testar essa hipótese, Gustafsson et al. (2002) conduziram um estudo via oxidação térmica, utilizando compostos modelos com conteúdo conhecido de carbono pirogênico, mas encontraram problemas no método devido à determinação de valores elevados de carbono pirogênico em amostras sabidamente livres desses compostos.

A presença de outros compostos nos materiais submetidos à análise de carbono pirogênico tem sido o principal desafio para o isolamento dessa forma de carbono. Muitos dos métodos de oxidação por via úmida e métodos por oxidação térmica são baseados no fato de que a matéria orgânica natural é

completamente removida enquanto que o carbono pirogênico não é afetado pelos diferentes processos de oxidação. Vale ressaltar, conforme descrito anteriormente, que existe a possibilidade de alguma outra forma de carbono resistir a esses tratamentos (Schmidt et al., 2001), ou ocorrer a carbonização de estruturas originalmente não pirogênicas (Simpson & Hatcher, 2004a,b).

Outra técnica que tem sido utilizada é a foto-oxidação da amostra com luz ultravioleta com posterior análise do material por ressonância magnética nuclear (Schmidt et al., 1999; Skjemstad et al., 1999). Uma das principais desvantagens desse método é que a oxidação da matéria orgânica natural não é completa, e algumas correções são necessárias para se determinar o conteúdo de carbono pirogênico, além de ser uma técnica demorada e cara.

Como exemplo do acima exposto, em materiais de solos, sinais de lignina e compostos aromáticos sobrepõem-se aos sinais de carbono pirogênico em análise por ressonância magnética nuclear de ^{13}C . Essas interferências têm sido superadas através de correções espectrais, como o ajustamento das áreas dos picos baseado nas características dos sinais para lignina ou por uso de outros experimentos de ressonância magnética nuclear (Simpson et al., 2004).

Simpson et al. (2004) propuseram um método utilizando a ressonância magnética nuclear, que pode ser utilizado para obtenção de estimativas de carbono pirogênico sem a necessidade de ajustamento dos espectros. Tal método envolve oxidação química com hipoclorito de sódio para remover lignina e outras estruturas aromáticas. A remoção dos componentes que não são carbono pirogênico facilita a medida do carbono pirogênico no resíduo por ressonância magnética com polarização cruzada.

O uso da técnica de ressonância magnética nuclear ainda tem sido bastante discutido na ciência do solo, principalmente, no que diz respeito ao estudo do carbono pirogênico. A utilização da ressonância magnética nuclear de alto campo leva a complicações devido à ocorrência de bandas laterais quando a amostra é girada a baixa velocidade ou à perda seletiva de intensidade do sinal quando a amostra é girada a alta velocidade (Alemany et al., 1983).

Por sua vez, estruturas aromáticas altamente condensadas e desprovidas de prótons podem ser subestimadas com o uso da polarização cruzada. Nesse caso, experimentos como polarização direta e polarização cruzada com amplitude variável são necessários (Skjemstad et al., 1996; Novotny et al., 2006a,b).

A necessidade de utilização da amplitude variável nos experimentos de polarização cruzada com altas taxas de rotação decorre do fato de que as interações dipolares variam entre os diferentes grupos químicos que se pretende quantificar, devido às diferenças no acoplamento ^{13}C - ^1H e à mobilidade molecular. Como o efeito da rotação acaba sendo seletivo para os grupos com menor interação dipolar, tais como aqueles com maior mobilidade ou não protonados, torna-se necessária essa correção (Novotny, 2002).

Do exposto acima, pode-se concluir que, apesar das diversas técnicas disponíveis para análise do carbono pirogênico, muito ainda necessita ser estudado para a definição de uma técnica de uso universal, o que facilitaria a comparação e precisão dos resultados. Nesse caso, o uso de padrões para carbono pirogênico seria de grande importância para aferimento dos resultados.

Aspectos Morfológicos, Estruturais e Reatividade do Carbono Pirogênico no Ambiente

Morfologia

Morfológicamente, o carbono pirogênico é constituído por um empilhamento em camadas de unidades estruturais poliaromáticas e grafiticas, que exibem grandes diferenças em extensão e nível de organização. Entretanto, o carbono pirogênico não é necessariamente grafitico, e esse material, mesmo quando completamente amorfo, contém grandes quantidades de cadeias alifáticas além de um considerável conteúdo de oxigênio (Poirier et al., 2002).

Pequenas partículas aproximadamente esféricas (cerca de 50-100 nm de diâmetro), com uma típica estrutura concêntrica que lembra a “cebola,” originam-se da combustão de materiais pobremente oxigenados, como ceras de plantas superiores ou combustíveis fósseis. Por sua vez, partículas menos organizadas seriam derivadas da carbonização parcial de materiais ligno-celulósicos (Oberlin et al., 1980) (Fig.5).

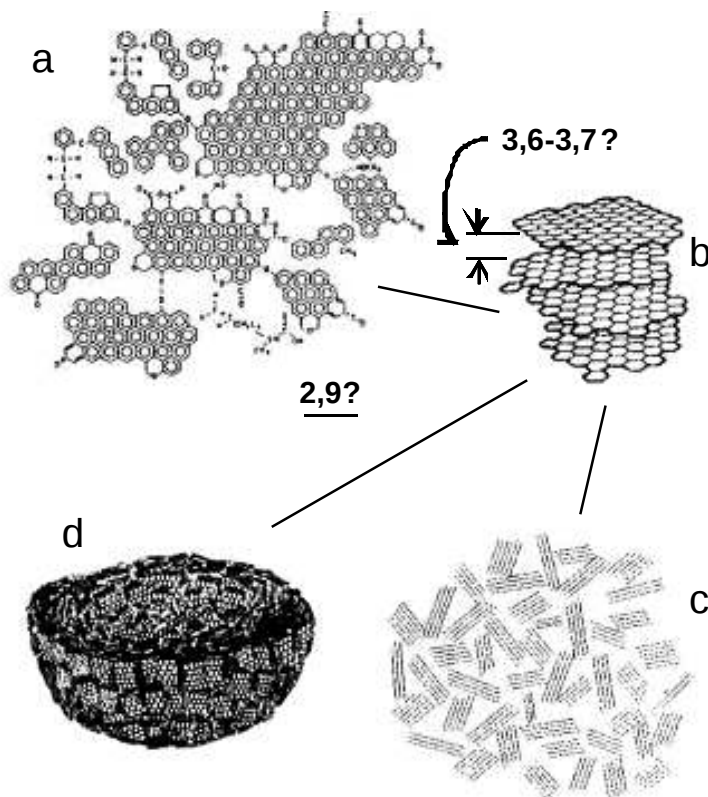


Fig. 5. Unidades estruturais básicas e as duas estruturas principais do carbono pirogênico: a) carbono pirogênico formado em laboratório, b) unidades estruturais básicas de três ou quatro camadas, c) unidades estruturais básicas consistindo de algumas camadas gráficas, e d) partículas do tipo “cebola” e camadas condensadas. Fonte: adaptado de Schmidt & Noack (2000).

Estudando aspectos morfológicos do carbono pirogênico por microscopia eletrônica, Skjemstad et al. (1996) concluíram que as feições observadas nos materiais estudados em solos dos Estados Unidos eram bastante semelhantes àqueles estudados em solos da Austrália por Skjemstad et al. (1999). As micrografias exibiram partículas maciças angulares com características semelhantes a materiais celulares de plantas. Os autores não puderam determinar a origem do carvão estudado devido ao fato de que o carvão formado por queimas em sistemas agrícolas não pôde ser diferenciado, pela técnica empregada, do carvão já existente e persistente no solo por centenas ou talvez milhares de anos (Fig. 6).

Nessas micrografias, os autores observaram muitas partículas grandes exibindo morfologia característica de estrutura do xilema de madeiras. Os aspectos de corrosão (rugosidade) observados nas partículas de carvão foram atribuídos à ação da foto-oxidação. Essas partículas de carvão podem variar consideravelmente em morfologia e tamanho (Fig. 5 e 6). A variação pode ser do tamanho de fragmentos de plantas (5 a 40 μm) a partículas de tamanho submicron, podendo, na microscopia eletrônica de varredura, dificultar a sua distinção morfológica em relação a da argila (Skjemstad et al., 1996).

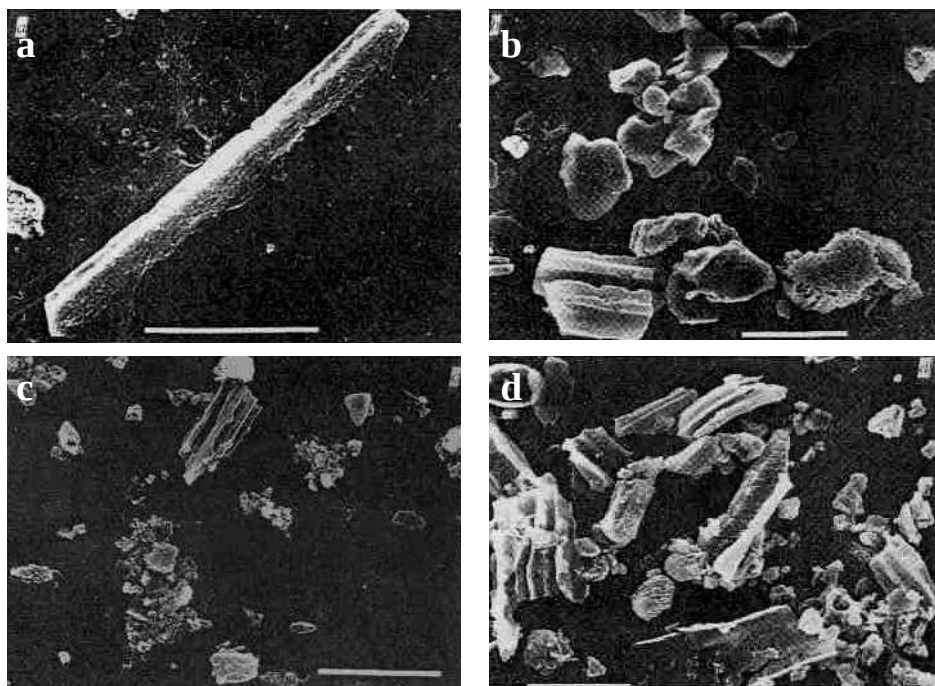


Fig. 6. Microscopia eletrônica de varredura de fragmentos de carbono pirogênico de: a) na fração argila e fração silte do solo; b-d) no solo. Todas as frações foram tratadas com ácido fluorídrico (HF) e foto-oxidadas por 4 h. As barras representam (a) 4 μm e (b-d) 20 μm . Fonte: Skjemstad et al. (1996).

Como já mencionado, o carbono pirogênico parece representar um contínuo de propriedades físicas e químicas de materiais carbonizados. Os diferentes métodos utilizados para análise do carbono pirogênico medem diferentes partes desse contínuo e podem produzir resultados discrepantes (Schmidt et al., 2001). Dessa forma, o carbono pirogênico pode exibir uma gama extensa de tamanhos de partículas e várias feições morfológicas que estão relacionadas ao material do qual se originou (Griffin & Goldberg, 1979) e ao processo de carbonização.

Partículas de carbono pirogênico depositadas na superfície dos solos são bastante sensíveis à erosão, e as partículas mais finas são facilmente transportadas pelo vento. Como resultado, somente partículas de tamanhos maiores (50 μm) são mais resistentes ao transporte (Ohta et al., 1986). Masiello & Druffel (1998). Schmidt & Noack (2000) detectaram partículas de carbono pirogênico em oceanos, transportadas dos continentes, e em sedimentos marinhos de vários períodos geológicos, respectivamente.

A persistência do carbono pirogênico, especialmente em solos, tem sido questionada devido ao fato de que processos de combustão podem produzir carbono pirogênico de baixa massa molar, que pode ser mobilizado e exportado dos solos para sistemas aquáticos (Czimczik et al., 2003).

Estrutura

A contribuição do carbono pirogênico à fertilidade do solo e à sustentabilidade dessa fertilidade é atribuída, principalmente, à sua composição e estrutura molecular. A gênese dessa matéria orgânica de alta estabilidade e reatividade é atribuída às transformações químicas e bioquímicas de resíduos carbonizados, resultantes de queima, natural ou induzida, da biomassa vegetal (Benites et al., 2005; Cunha, 2005; Novotny et al., 2006a).

Devido à oxidação parcial, as unidades aromáticas periféricas do carbono pirogênico contêm substituintes ácidos, principalmente carboxílicos (Glaser et al., 2002; Kramer et al., 2004; Novotny et al., 2006a,b), que explicariam os altos valores da CTC desses solos. Os componentes húmicos derivados do carbono pirogênico também apresentam altas aromaticidade e densidade de cargas (Zech et al., 1990; Cunha, 2005) e são caracterizados por apresentarem estruturas aromáticas condensadas, muitos grupos carboxílicos e pouco hidrogênio (Fig. 7) (Kramer et al., 2004; Novotny et al., 2006a).

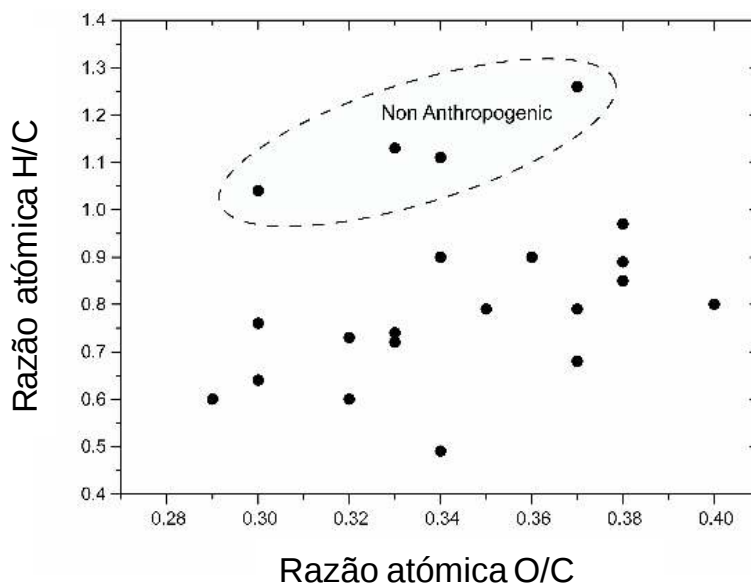


Fig. 7. Gráficos de Van Krevelen de ácidos húmicos extraídos de solos da Amazônia. Fonte: adaptado de Novotny et al. (2006a).

Exemplos de espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C são dados na Figura 8. Nas amostras de ácidos húmicos provenientes de solos ricos em carbono pirogênico, na região aromática (109-143ppm), os sinais são alargados e livres de detalhes, e são mais intensos, tanto total (Fig. 8, esquerda) como arila substituída, ou seja, não protonada (Fig. 8, direita).

A persistência dos sinais a 21 e 30ppm nos espectros com defasagem dipolar (Fig. 8, espectros da direita), que mantém apenas os sinais de grupos não protonados e móveis, indica a presença de grupos CH_3 e CH_2 móveis de cadeia longa, respectivamente. O sinal do carbono metoxila, principalmente da lignina, é esperado a 56ppm, ele se sobrepõe com ressonâncias de carbono N-alquila com deslocamento químico na região de 46 - 60ppm. Esses sinais foram mais intensos nos ácidos húmicos provenientes de solos pobres em carbono pirogênico, indicando uma maior incorporação de resíduos de lignina e peptídeos em tais solos. Os experimentos de defasagem dipolar confirmaram a contribuição de grupos metoxila na região de 46-60ppm (Fig. 8, direita). Assim sendo, nessas amostras, os carbonos aromáticos da lignina contribuíram para os sinais e ombros na região do carbono arila e O-arila (Fig. 8, esquerda). Adicionalmente, a região alifática (alquila, metoxila, N-alquila e carboidratos) foi mais proeminente nas amostras provenientes de solos pobres em carbono pirogênico (Novotny et al., 2006a).

O sinal proeminente dos grupos carboxílicos (156-186ppm) indica o elevado grau de oxidação das amostras, sendo que, no caso das amostras pobres em carbono pirogênico, há uma maior contribuição dos grupos amida dos peptídeos. De forma semelhante, há uma maior contribuição de grupos metoxila da lignina no sinal O-arila dessas amostras. Portanto, além do conteúdo de grupos O-arila e carboxila/amida ter sido maior nas amostras provenientes de solos ricos em carbono pirogênico, o

conteúdo de grupos efetivamente ionizáveis (acidez fenólica e carboxílica) é ainda maior nessas amostras, assim como os conteúdos de grupos arila e arila substituída. Adicionalmente, parte do sinal do carbono carboxílico era associada ao grupo arila, indicando a presença de estruturas aromáticas carboxiladas, provavelmente originadas da oxidação periférica do carbono pirogênico. Essas estruturas, além de recalcitrantes, são reativas, o que as torna importantes não somente para o seqüestro de carbono atmosférico, como também para a manutenção da elevada fertilidade das Terras Pretas de Índio (Novotny, et al., 2006a).

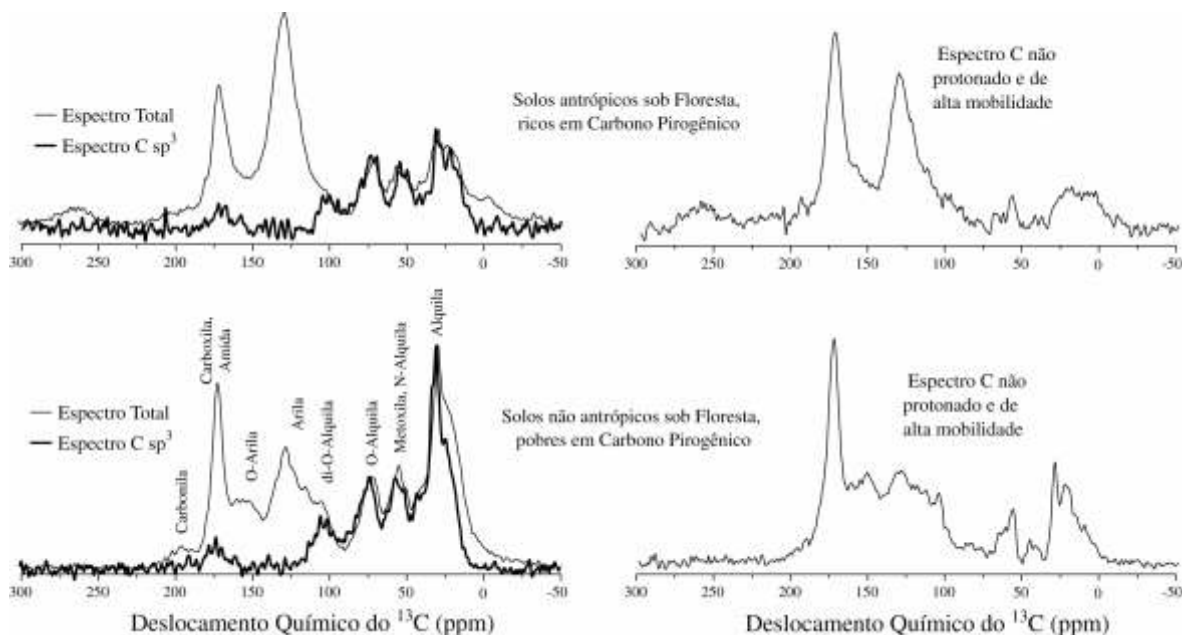


Fig. 8. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C de ácidos húmicos extraídos de solos da Amazônia. Os espectros da direita apresentam os sinais de carbono não protonados (carbono aromático condensado) ou de alta mobilidade (CH_3 e CH_2 de cadeia longa). Em linha mais espessa são aqueles de carbono hibridizado sp^3 , indicando a sobreposição do sinal do carbono anomérico de carboidratos (sp^3) à região dos carbonos aromáticos (sp^2). Fonte: adaptado de Novotny et al. (2006a).

Assim sendo, os ácidos húmicos extraídos de solos ricos em carbono pirogênico, além de apresentarem uma maior recalcitrância, pelo maior conteúdo de grupos arila e arila substituída, provavelmente anéis aromáticos condensados, apresentaram um elevado conteúdo de grupos funcionais oxigenados ionizáveis e recalcitrantes (carboxila e fenila), enquanto grupos funcionais oxigenados dos solos adjacentes, pobres em carbono pirogênico, são principalmente lábeis e não ionizáveis (carboidratos, proteínas e lignina). Isso pode explicar a maior fertilidade e sustentabilidade dos solos ricos em carbono pirogênico (Novotny et al., 2006a).

Reatividade

O carbono pirogênico é altamente resistente à foto-oxidação e à oxidação térmica (Cunha, 2005 Fig. 9) e química (Skjemstad et al., 1996; Wolbach & Anders, 1989; Benites et al., 2005).

Apesar dessa resistência, com o tempo, o carbono pirogênico pode ser parcialmente oxidado, e grupos carboxílicos são produzidos na periferia da estrutura aromática condensada, aumentando a capacidade de troca (CTC) e a reatividade desse material nos solos (Glaser et al., 2001; Benites et al., 2005; Cunha, 2005; Novotny et al., 2006a,b). Haumaier & Zech (1995) evidenciaram que o carbono pirogênico gerado pela queima da biomassa pode ser convertido em ácidos húmicos e em carbono solúvel em água após oxidação. Esse tema será abordado em detalhes na próxima seção.

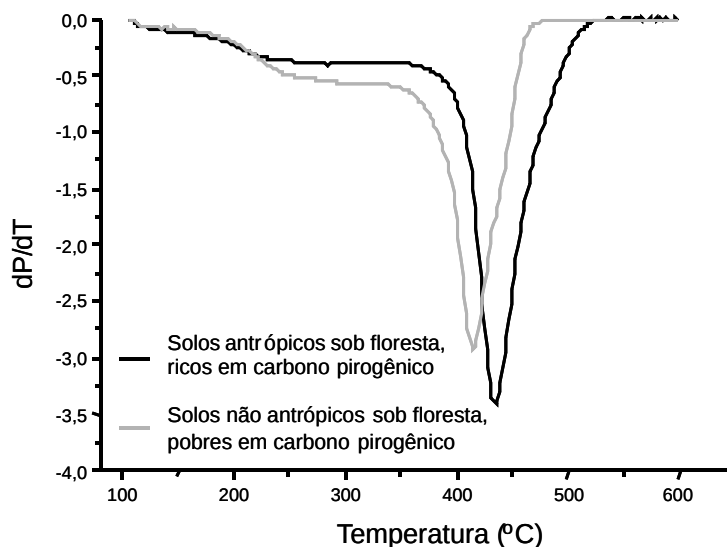


Fig. 9. Primeira derivada dos termogramas de ácidos húmicos extraídos de solos da Amazônia. Fonte: adaptado de Cunha (2005).

Segundo Goldberg (1985), se não existissem mecanismos para a decomposição do carbono pirogênico, todo carbono na superfície da terra seria convertido a essa forma dentro de um período de 100.000 anos. Esses mecanismos, provavelmente, são uma combinação de processos onde estão envolvidas reações de oxidação química e microbiana (Skjemstad et al., 2003).

A grande persistência da matéria orgânica do solo, atingindo séculos ou até milênios, pode ser devido à presença de carbono pirogênico (Skjemstad et al., 1999). A ocorrência de carvão em solos tem sido relatada na literatura científica (Sombroek, 1966; Glaser et al., 2000; Skjemstad et al., 1999), indicando que resíduos da queima de materiais orgânicos provavelmente contribuam para a estabilidade da matéria orgânica nesses solos (Zech et al., 1990; Glaser et al., 2000). Altos conteúdos de material orgânico recalcitrante encontrado em solos antrópicos (Zech et al., 1990) podem ser atribuídos à utilização de resíduos de combustão e até mesmo ao uso de cinzas (fuligem) como fertilizantes.

Entretanto, a estabilidade do carbono pirogênico nos solos é motivo de grandes debates. Esses materiais são considerados altamente resistentes porque: a) podem resistir à forte oxidação e à foto-oxidação (Skjemstad et al., 1996); b) foram sistematicamente detectados em perfis de solos mediterrâneos com idade média determinada pelo ^{14}C de 2000 anos (Thinon, 1978) e; c) ocorrem em um grande número de solos, sedimentos recentes e também em sedimentos antigos relacionados ao período Devoniano (Glaser et al., 1998; Schmidt & Noack, 2000).

Tem sido relatado na literatura que somente uma degradação limitada do carbono pirogênico pode ocorrer por degradação química e microbiana (Seiler & Crutzen, 1980). Dessa forma, a formação de carvão pode contribuir para o compartimento de carbono aromático quimicamente mais estável nos solos (Haumaier & Zech, 1995; Skjemstad et al., 1996).

A formação de carvão durante a queima da vegetação pode converter o compartimento de carbono potencialmente ativo em um compartimento mais inerte e representa a maneira pela qual a matéria orgânica do solo pode ser protegida por longos tempos. Estudos mais recentes têm mostrado a importância da ação do carbono pirogênico como um sumidouro no ciclo global do carbono (Kuhlbusch & Crutzen, 1995), não obstante a estabilidade biológica do carvão em solos e sedimentos bem como sua contribuição para a distribuição e conteúdo de carbono permanecerem ainda desconhecidas (Skjemstad et al., 1996).

Todavia, Hedges & Oades (1997) afirmam que ambientes deposicionais e microbianos são muito diferentes nos solos e nos sedimentos e que alguns compostos orgânicos que podem persistir nos sedimentos são, no mínimo, parcialmente degradados no solo. A meia vida do carbono pirogênico, isolado por oxidação, foi recentemente estimada como menos de 100 anos em solo tropical coberto por savanas (Bird et al., 1999). O tempo de vida relativamente curto, observado pelos autores, foi atribuído à natureza arenosa da matriz mineral (teor de argila < 10%). Glaser et al. (2000) mostraram uma associação preferencial do carbono pirogênico com silte e minerais de argila quando comparado à areia. Essa associação pode exercer uma eficiente proteção do carbono pirogênico em solos de textura média e argilosa.

A reatividade do carbono pirogênico no ambiente e a sua contribuição para a sustentabilidade deste é atribuída principalmente à sua composição e estrutura molecular. Ele é formado pela oxidação incompleta de materiais orgânicos; destarte, é composto de unidades básicas poliaromáticas de diferentes tamanhos e níveis de organização. A gênese desta alta estabilidade e reatividade é atribuída às transformações químicas e bioquímicas de resíduos carbonizados. Devido à oxidação parcial, as unidades aromáticas periféricas contêm grupos substituintes ácidos (carboxílicos e fenólicos),

aumentando assim a sua CTC. As substâncias húmicas derivadas do carbono pirogênico apresentam altas aromaticidade e densidade de cargas, e são caracterizadas por serem estruturas aromáticas condensadas, deficientes em H e altamente carboxiladas (Novotny et al., 2005).

Estudando a acidez total (principalmente grupos carboxílicos e fenólicos), de substâncias húmicas de solos da Amazônia, Cunha (2005) verificou que os ácidos húmicos provenientes de solos antrópicos ricos em carbono pirogênico não foram mais reativos que os ácidos húmicos de solos não antrópicos (Tabela 2).

Tabela 2. Análise de grupos funcionais contendo oxigênio (cmol kg⁻¹) em ácidos húmicos de solos antrópicos ricos em carbono pirogênico e em solos não antrópicos e pobres em carbono pirogênico.

Grupos	SAF	SNAF
Acidez Total (AT)	612a	575a
Acidez Carboxílica (AC)	435a	320a
AC em % da AT	71,07	55,65
Acidez Fenólica (AF)	177a	256a
AF em % da AT	28,93	44,34
COOH	2,76	1,44

SAF: solo antrópico sob floresta; SNAF: solo não antrópico sob floresta. Letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5%.

Fonte: adaptado de Cunha (2005).

SAF: solo antrópico sob floresta; **SNAF:** solo não antrópico sob floresta. Letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5%. Fonte: adaptado de Cunha (2005).

Entretanto, entre os grupamentos funcionais estudados, observou-se uma maior contribuição dos grupamentos carboxílicos nos ácidos húmicos dos solos antrópicos (Tabela 2). Não houve diferença, estatisticamente significativa, entre a concentração de grupamentos fenólicos dos dois grupos de solos.

Os dados obtidos para os grupamentos carboxílicos (Tabela 2) sugerem uma maior disponibilidade de hidrogênio ionizável a valores de pH mais baixos nos ácidos húmicos dos solos antrópicos ricos em C pirogênico, em comparação aos solos não antrópicos.

Em resumo, os ácidos húmicos dos solos antrópicos, ricos em carbono pirogênico, apresentaram um elevado conteúdo de grupos funcionais oxigenados ionizáveis e recalcitrantes, principalmente

carboxílicos, que são potencialmente mais reativos. Isso favorece as reações: de troca iônica; com os minerais do solo; de complexação com cátions metálicos; entre outras; participando assim de todas as reações importantes dos ciclos biogeoquímicos, o que pode explicar a maior sustentabilidade dos solos ricos em carbono pirogênico (Cunha, 2005; Novotny et al., 2005).

Carbono pirogênico e formação de substâncias húmicas

Existem controvérsias no que diz respeito à formação de substâncias húmicas a partir do carbono pirogênico. Para alguns autores, ele é inerte e não pode ser atacado por microrganismos (Kuhlbusch et al., 1996); para outros existe a possibilidade da formação de substâncias húmicas reativas (Simpson & Hatcher, 2004a; Novotny et al., 2006).

Materiais carbonizados, especialmente o carbono pirogênico, são recalcitrantes contra a degradação química e biológica (Kuhlbusch, 1998), o que dificultaria a formação de novas substâncias a partir desses materiais. Entretanto, Kumada (1983) e Haumaier & Zech (1995) não concordam com essa afirmativa e reportaram a possível formação de substâncias húmicas a partir de materiais carbonizados. Kumada (1983) reportou que resíduos de plantas queimadas favorecem a formação de ácidos húmicos por oxidação química.

Segundo Zech & Guggenberger (1996), a lenta oxidação de materiais orgânicos nos solos, muito provavelmente, leva à formação de materiais húmicos. Glaser et al. (2000) afirmaram que a lenta oxidação de cadeias laterais do carbono pirogênico cria grupos carboxílicos que aumentam a CTC e mantêm a estabilidade da matéria orgânica do solo, além de formar complexos organo-minerais. Esse comportamento pode ser a razão para a alta CTC observada em solos antrópicos da Amazônia (Cunha, 2005).

O aumento da CTC em substâncias húmicas a partir da formação de grupos carboxílicos é extremamente desejável em solos tropicais, onde predominam, na grande maioria, argilo-minerais do tipo 1:1 e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio.

Outros autores também relataram a formação de substâncias húmicas a partir de materiais pirogenéticos. Shindo et al. (1986a,b) reportaram a formação de ácidos húmicos em solos vulcânicos (Andossolos) a partir de resíduos de plantas carbonizados. Materiais carbonizados produzidos durante a queima da vegetação podem ser os principais precursores das substâncias húmicas aromáticas presentes em solos onde os conteúdos de compostos fenólicos provenientes da lignina são baixos (Tate et al., 1990). Apesar de apresentarem origens geoquímicas diferentes, estruturas derivadas de lignina assemelham-se àquela do carbono pirogênico (Poirier et al., 2000).

Significativas quantidades de grupos C=O, provavelmente de grupos carboxílicos, associados às partículas de carvão separadas de solos foram encontrados por Skjemstad et al. (1996).

Smernik et al. (2000) mostraram, utilizando a técnica da ressonância magnética nuclear, que o carvão em solos continha considerável quantidade de grupos funcionais carboxílicos, como possível resultado de alteração “in situ”. Da mesma maneira, Skjemstad et al. (2002) observaram, em frações < 53 µm que foram submetidas à foto-oxidação, apreciáveis quantidades de C-carboxílico, com sinal próximo de 168ppm, o que é característico de carbono aromático substituído com grupos carboxílicos.

Distribuição do Carbono Pirogênico

Distribuição no solo

A incorporação de carbono pirogênico em solos e sedimentos é um importante mecanismo para a estabilização do carbono nesses ambientes (Schmidt & Noack, 2000; Glaser et al., 2001; Glaser et al., 2002), apesar da degradação natural de carbono pirogênico ter sido reportada, principalmente em ambientes bem aerados (Bird et al., 1999).

A distribuição do carbono pirogênico nos solos, tanto lateral como verticalmente, é altamente variável e, segundo Skjemstad et al. (1996), parece refletir a quantidade de biomassa susceptível à oxidação, ao conteúdo de argila e aos efeitos de processos erosivos e aluviais, haja vista que materiais carbonizados finamente divididos são móveis, comportando-se de maneira similar à fração argila e à fração silte e, conseqüentemente, migram para os mesmos locais onde essas frações se acumulam (Skjemstad et al., 1999).

Entretanto, a distribuição do carbono pirogênico em diferentes frações granulométricas do solo não é uniforme. Em solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio), as frações leves continham as maiores concentrações de carbono pirogênico (Glaser et al., 2000). Foi observado também que uma grande parte do carbono pirogênico estava na fração pesada, embebido dentro das placas de óxido de ferro e alumínio na superfície dos minerais. Concentrações elevadas de carbono pirogênico também foram observadas nos horizontes mais profundos de perfis de solo, podendo esse comportamento estar ligado à possível erosão das partículas em superfície ou ao enterro destas por bioturbação (Saldarriaga & West, 1986; Glaser et al., 2000). Entretanto, segundo Boulet et al. (1995), datações com ^{14}C têm revelado aumento da idade média do carbono pirogênico proporcional à profundidade. Em Latossolos da Amazônia Brasileira, carvão coletado a 2m de profundidade, após estudos de datação, apresentou idade de cerca de 8.800 anos, indicando que o carbono pirogênico das camadas mais profundas tem uma origem diferente daquele encontrado em superfície, cuja idade aproximada é de 1000 a 1500 anos (Glaser et al., 2000).

Ocorrência de carbono pirogênico em algumas regiões do Brasil e do mundo

Aparentemente, o carbono pirogênico é encontrado em todos os ambientes, e isso tem importantes implicações para o ciclo global do carbono (Simpson & Hatcher, 2004b).

A presença de carvão em solos tem sido reportada em diversos estudos realizados em diferentes partes do mundo. Em solos antrópicos, onde foram encontrados artefatos e covas, como os que ocorrem nos solos antrópicos da Amazônia e na Região da Bavária na Alemanha, datados do Período Neolítico com idade entre 2.700 a 5.500 anos, o carbono aromático detectado por várias técnicas espectroscópicas é derivado do carvão. Esse carvão é originário de queima da vegetação ou de outros materiais carbonizados como resíduos de queimas de outros locais no mesmo período (Schmidt et al., 2001).

Skjemstad et al. (1999) identificaram carvão em solos australianos e atribuíram a presença deste ao manejo do fogo pelos povos aborígenes por milhares de anos. Em solos da Alemanha Schmidt et al. (1999) detectaram carvão finamente dividido, como o principal constituinte da matéria orgânica de Chernossolos.

Em solos brasileiros, quantidades significativas de carbono pirogênico são encontradas em solos com histórico de incêndios naturais ou provocados, como nos casos do Cerrado (Roscoe et al., 2001) e ambientes rupestres altimontanos (Benites et al., 2005). Outrossim de grande interesse são as chamadas Terras Pretas de Índio, que são solos de origem antropogênica existentes na Região Amazônica (Glaser et al., 2001; Madari et al., 2004; Cunha, 2005).

Conteúdo de carbono pirogênico nos solos

Estimativas globais da contribuição do carbono pirogênico para a composição da matéria orgânica do solo são menores do que 10% (Druffel, 2004). Na média, o carbono pirogênico representa de 1 a 6% do carbono total do solo (González-Pérez et al., 2004), porém ele pode atingir 18% (Glaser & Amelung, 2003) e 35% (Skjemstad et al., 2002) nas pradarias e solos agrícolas dos Estados Unidos, respectivamente; 30% em solos australianos (Skjemstad et al., 1999); até 45% em Chernossolos da Alemanha (Schmidt et al., 1999); até 65% em Chernossolos Canadenses (Ponomarenko & Anderson, 2001); e, em alguns solos contaminados, carbono pirogênico antrópico pode atingir 80% do carbono

orgânico total (Schmidt et al., 1996). Entretanto esses valores podem estar superestimados devido a problemas nos métodos de determinação (Derenne & Largeau, 2001; Masiello, 2004; Simpson & Hatcher, 2004a,b).

Estudando o conteúdo de carbono pirogênico na forma de carvão em solos dos Estados Unidos, Skjemstad et al. (2002) observaram quantidades que variaram de 1,8 a 13,6g C kg⁻¹ de solo, constituindo cerca de 35% do carbono total do solo. Em solos australianos, Skjemstad et al. (1996) observaram quantidades da ordem de 8g C kg⁻¹ solo constituindo cerca de 30% do carbono total do solo. Aparentemente, os conteúdos de carbono pirogênico em solos australianos estariam dentro da média dos conteúdos observados em solos dos Estados Unidos.

Glaser et al. (2000 e 2001) mostraram que, em solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio), a matéria orgânica consiste em, aproximadamente, 35% de carbono pirogênico ao longo do espesso horizonte A antrópico. Nos solos vizinhos às manchas de Terra Preta, os Latossolos com outros tipos de horizonte A, o carbono pirogênico ocorre somente nos primeiros centímetros do perfil constituindo cerca de 14% da matéria orgânica do solo. O estoque de carbono pirogênico dentro de 1m de profundidade nas Terras Pretas foi estimado por Glaser et al. (2001) como sendo 4 a 11 vezes mais que nos Latossolos sem horizonte A antrópico e aumentaram com o aumento do conteúdo de argila.

Taxas de produção de carbono pirogênico

A produção global de carbono pirogênico é da ordem de 50 a 270Tg ano⁻¹ (1 Tg = 10¹² g). Dessa produção mais de 80% permanece como resíduo nos solos (Kuhlbusch, 1998). Além disso, com o aumento das atividades humanas nos últimos tempos, a contribuição do carbono pirogênico proveniente da queima de combustíveis fósseis provavelmente tenderá a aumentar.

Globalmente, estima-se que 49 x10⁶ Mg C é convertida à forma de carvão anualmente por queima da biomassa primária de florestas tropicais e limpezas de áreas em floresta secundária, incluindo a derrubada para o cultivo (Fearnside, 2000). Isso reduz a emissão anual de gases na forma de CO₂ em cerca de 2%.

O fluxo de carbono pirogênico para a atmosfera na forma de CO₂ foi estimado por Griffin & Golberg (1975) como sendo da ordem de 5kg ha⁻¹ ano⁻¹. Essa quantidade é bem menor do que as emissões decorrentes de mudança no uso da terra e agricultura, que juntas emitem cerca de 0,15 a 0,16Pg (1 Pg = 10¹⁵g) de carbono. Essa baixa emissão está relacionada ao fato de que o carbono pirogênico é pouco biodegradado por microrganismos (Seiler & Crutzen, 1980), pois a sua oxidação a CO₂ é muito lenta (Shneour, 1966; Smernik et al., 2000).

Na Região da Andaluzia, onde existe grande incidência de incêndios florestais, González-Pérez et al. (2002) estimaram, em escala regional, que cerca de 31.222Mg de material refratário pode ser formada devido às queimadas anuais, numa taxa de 1,8Mg ha⁻¹ queimado. Do total de carbono pirogênico formado, cerca de 767 a 920Mg ano⁻¹ seria emitido na forma de aerossol (fuligem) para a atmosfera e após algum tempo depositados e incorporados em sedimentos em todo o mundo. A maior parte do carbono pirogênico, cerca de 30.300 Mg ano⁻¹, é incorporado aos solos, próximo ou distante dos locais das queimadas (González-Pérez et al., 2004).

Kuhlbusch et al. (1996) estimaram que entre 0,7% e 2,0% do carbono orgânico convertido a CO₂ durante a queimada foi retido como carvão (carbono pirogênico) e que cerca de 10 a 26Tg ano⁻¹ de carbono pirogênico foi formado em savanas devido à queima da biomassa. Entretanto, Skjemstad & Graetz (2003), usando a razão C/Si de materiais de plantas e depósitos de cinzas/carvão de incêndios recentes na Austrália, sugerem que a taxa de conversão pode ser muito mais elevada, podendo atingir a ordem de 4,0%.

Apesar da importância do carbono pirogênico, existem poucas informações sobre a taxa de produção de carvão em eventos de queimas naturais. No Brasil, poucos estudos foram dedicados ao

assunto (Fearnside et al., 1993, 1999, 2001; Graça et al., 1999). Também estudos sobre a estrutura molecular e propriedades isotópicas dos materiais formados pela ação das queimadas em florestas são inexistentes.

Considerações Finais

O carbono pirogênico está presente em diversos ambientes e apresenta diversas propriedades de extremo interesse ambiental e agrônômico. Exemplos dessas propriedades são: (a) sua alta estabilidade, devido à presença de estruturas aromáticas condensadas, o que desempenha importante papel no seqüestro de carbono; (b) sua elevada reatividade, decorrente da oxidação parcial de sua estrutura aromática, dando origem a grupos funcionais ácidos e recalcitrantes, principalmente carboxílicos, que contribuem significativamente para o aumento da capacidade de troca catiônica, especialmente nos solos altamente intemperizados, normalmente constituídos por minerais de baixa atividade, tais como caulinitas, goetita e gibsita e (c) sua elevada porosidade e área superficial, o que serve de refúgio para microorganismos, tais como micorrizas, que produzem mucopolissacarídeos importantes para a agregação dos solos e que, em associação com o sistema radicular das plantas, podem aumentar a capacidade de absorção destas.

O melhor conhecimento dessas propriedades, assim como a tentativa de elucidar a tecnologia ancestral empregada para a formação de certos solos antropogênicos, em especial as Terras Pretas de Índio, em muito contribuirá para o desenvolvimento de novas tecnologias visando a resolver ou, ao menos, mitigar problemas atuais, tais como a emissão de gases e a procura por práticas de agricultura sustentável.