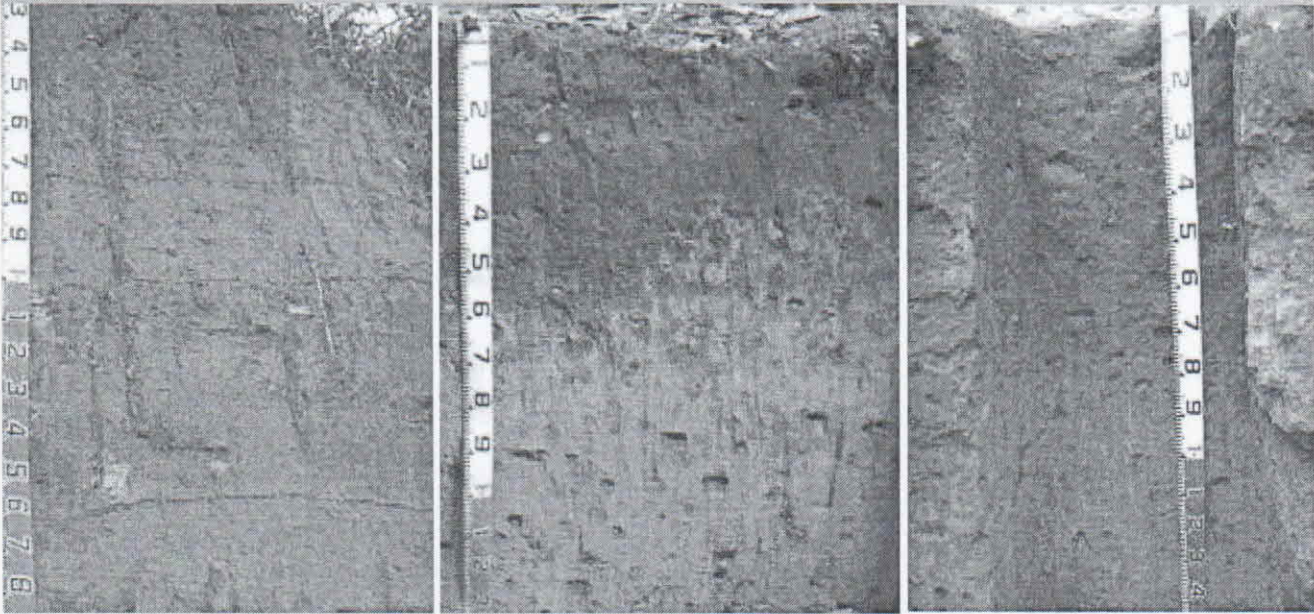


# As Terras Pretas de Índio da Amazônia:

## Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas



**Embrapa**

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Amazônia Ocidental  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

# **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas**

*Wenceslau Geraldes Teixeira  
Dirse Clara Kern  
Beáta Emöke Madari  
Hedinaldo Narciso Lima  
Willian Woods  
Editores-Técnicos*

*Embrapa Amazônia Ocidental  
Manaus, AM  
2009*

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Amazônia Ocidental  
Rodovia AM-010, km 29, Estrada Manaus/Itacoatiara  
Caixa Postal 319, 69010-970, Manaus - AM  
Fone: (92) 3303-7800  
Fax: (92) 3303-7820  
www.cpaa.embrapa.br

Comitê Local de Publicações  
Presidente: *Celso Paulo de Azevedo*  
Secretária: *Gleise Maria Teles de Oliveira*  
Membros: *Carlos Eduardo Mesquita Magalhães*  
*Cheila de Lima Bojink*  
*Cintia Rodrigues de Souza*  
*José Ricardo Pupo Gonçalves*  
*Luis Antonio Kioshi Inoue*  
*Marcos Vinícius Bastos Garcia*  
*Maria Augusta Abtibol Brito*  
*Paula Cristina da Silva Ângelo*  
*Paulo César Teixeira*  
*Regina Caetano Quisen*

Revisor de texto: *José Alberto Carvalho da Silva e Sígla Regina dos Santos Souza*  
Normalização bibliográfica: *Maria Augusta Abtibol Brito*  
Diagramação e arte: *Gleise Maria Teles de Oliveira*  
Editoração eletrônica: *Doralice Campos Castro*  
Fotos da capa: *Wenceslau Gerales Teixeira*  
1ª edição  
1ª gravação em CD-Room (2009): 200

Todos os direitos reservados.  
A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Cip-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Amazônia Ocidental.

---

As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas / Wenceslau Gerales Teixeira ... [et al.]. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. 421 p.  
1 CD-ROM ; 4<sup>ta</sup> pol.

ISBN 978-85-89111-06-5

1. Solo. 2. Terra Preta de Índio. I. Teixeira, Wenceslau Gerales. II. Kern, Dirse Clara. III. Madari, Beata Emöke. IV. Lima, Hedinaldo Narciso. V. Woods, Willian.

CDD 631.47811

---

© Embrapa 2009

# Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): Suas Características e Papel na Sustentabilidade da Fertilidade do Solo

Beáta Emöke Madari  
Tony Jarbas Ferreira Cunha  
Etelvino Henrique Novotny  
Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Ladislau Martin Neto  
Vinicius de Melo Benites  
Maurício R. Coelho  
Gabriel A. Santos

A matéria orgânica, é um componente do solo que, em comparação à fase mineral, está presente em menor quantidade, de modo que, em geral, de 1-5% do solo é composto pelas frações orgânicas, sendo exceção alguns solos em condições ambientais específicas, como os Organossolos, que contêm mais de 200 g.kg<sup>-1</sup> matéria orgânica (mais de 20% em massa) com espessura mínima de 40 cm (Embrapa, 1999). A distribuição da matéria orgânica no solo é variável, tanto em profundidade (ao longo do perfil do solo), quanto horizontalmente. Esta distribuição do carbono no solo depende de vários fatores, sendo exemplos o tipo do solo, o relevo, a cobertura ou uso do solo, as condições climáticas, a vegetação natural predominante na área, as práticas de uso e manejo do solo, entre outros. Além da quantidade, a qualidade da matéria orgânica é também de grande importância, uma vez que o carbono é fonte de nutrientes e energia para os microrganismos, além de condicionar funções do solo. Entre essas, há um destaque para retenção de água, estrutura do solo e sua estabilidade, porosidade, retenção e disponibilidade de micro e macronutrientes, devido ao fato de os teores de MO regular a capacidade de troca de cátions (CTC), principalmente, em solos tropicais, cuja fase mineral é dominada por minerais (caulinita, óxidos de ferro e alumínio, como goetita e hematita) de baixa atividade química, quando compara à fase mineral (vermiculita, montmorilonita, ilita) dos solos encontrados em regiões de clima temperada. Em solos brasileiros, a matéria orgânica pode contribuir para até 80% das cargas negativas do solo, e isso explica o fato de a CTC desses solos estar, em grande parte, associada à matéria orgânica do solo. Assim, uma variação na quantidade e qualidade da matéria orgânica pode causar grande efeito sobre as propriedades e processos que ocorrem no sistema solo. A matéria orgânica pode, ainda, desempenhar importantes papéis na ciclagem de nutrientes, cuja dinâmica é pouco conhecida. Portanto, o manejo da matéria orgânica visando à conservação e melhoria de sua qualidade é fundamental para a manutenção da sustentabilidade dos agroecossistemas tropicais.

A maior parte dos solos agricultáveis na Região Amazônica são ácidos, com baixa CTC, conseqüentemente, com baixa fertilidade e potencial produtivo. O grau de fertilidade do solo, por ser considerado baixo, é, portanto, um fator limitante para a produtividade e sustentabilidade ambiental e econômica.

Nessa mesma região, ocorrem os solos comumente denominados de Terra Preta de Índio, ou somente Terra Preta, que apresentam horizonte A antrópico (Au) ou arqueo-anthropedogênico (traduzido de inglês: *archaeo-anthropedogenic*), denominação para esse horizonte proposta por Kämpf et al. (2003). Várias hipóteses foram propostas a respeito dos processos de formação das Terras Pretas, mas a mais aceita atualmente é a que preconiza que estes solos teriam sido formadas pelo homem pré-histórico (Woods e McCann, 2001), embora, ainda, não há opinião consolidada se a ação humana na formação desses solos era intencional (Neves et al., 2003). Os locais denominados de sítios arqueológicos foram locais de moradia no passado pré-histórico que serviram de verdadeiros depósitos de resíduos de origem vegetal (folhas e talos de palmeiras diversas, cascas de mandioca e sementes) e de origem animal (ossos, sangue, gordura, fezes, carapaças de quelônios e conchas), além

de uma grande quantidade de cinzas e resíduos de fogueiras (carvão vegetal). Esse grande aporte de material orgânico, provavelmente, tenha contribuído para a formação de solos altamente férteis, com teor elevado de matéria orgânica estável de origem pirogênica e com elevados teores de fósforo disponível, cálcio, magnésio, zinco, manganês e carbono (Kern, 1988; Kern e Kämpf, 1989; Kern, 1996; Costa e Kern, 1999). Aparentemente, as Terras Pretas formam micro-ecossistemas próprios que não se esgotam rapidamente, mesmo nas condições tropicais em que estão expostos ou sob uso agrícola.

Sombroek (1966) mencionou a existência de Terras Mulatas, que são solos que também apresentam teores elevados de fósforo e carbono, mas que não contêm artefatos, embora pareçam estar associadas à atividade antrópica. Há indicações de que essas áreas teriam sido utilizadas na produção agrícola, enquanto que os sítios com elevada concentração de artefatos teriam sido o local de moradia. Segundo McCann et al. (2001) as Terras Mulatas contêm teor de carbono orgânico similar às Terras Pretas, mas menores teores de fósforo e cálcio disponível. Exemplos de Terra Mulata na região do Rio Negro e Urubu tiveram produtividades similares às Terras Pretas da mesma região (Lehmann et al., 2003). Pelo fato das Terras Mulatas também terem sido formadas como resultado da atividade humana e terem características similares às Terras Pretas, Kämpf et al. (2003) sugeriram o uso do termo "Arqueo-antrossol" (traduzido de inglês: *Archeo-anthrosol*) para a identificação de solos antrópicos da Amazônia.

As Terras Pretas não são homogêneas quanto à fertilidade e potencial produtivo, podendo haver diferenças inclusive entre Terras Pretas de uma mesma região e há uma grande variedade nas propriedades de fertilidade dentro de uma mancha (Lehmann et al., 2003). Apesar dessas diferenças, algumas propriedades importantes ligadas ao grau de fertilidade são comuns na maioria das Terras Pretas, como: alto teor de carbono orgânico com propriedades físico-químicas particulares (em grande parte pirogênico) e elevados teores de fósforo, cálcio e micronutrientes, comparado a solos adjacentes, como Argissolos e Latossolos, entre outros.

Um dos principais fatores responsáveis pelo comportamento diferenciado dos solos antrópicos, comparado aos solos adjacentes sem horizonte A antrópico, é a maior quantidade e, principalmente, a diferença qualitativa da sua matéria orgânica. O objetivo desse capítulo foi avaliar a matriz orgânica nas Terras Pretas de Índio, as comparando aos solos não antrópicos, adjacentes, e investigar o efeito das possíveis diferenças sobre o grau de fertilidade de solos antrópicos e não antrópicos.

## Características do Horizonte a de Terras Pretas de Índio e de Solos Adjacentes não Antrópicos: Coloração do Solo, Estrutura do Solo, Grau de Fertilidade do Solo

Nesta parte do capítulo, são descritas as principais características associadas aos horizontes das Terras Pretas de Índio, em comparação a solos não antrópicos adjacentes aos locais de estudo. Essa caracterização de horizontes sob influência antrópica torna-se importante no sentido de determinar as possíveis funções da matéria orgânica sobre as diferentes propriedades do solo, principalmente sobre os atributos associados à fertilidade do solo. Do mesmo modo, são discutidas características das Terras Pretas de Índio que poderiam ser utilizadas na separação e classificação dessa classe de solo.

### Coloração do solo

A coloração das Terras Pretas no horizonte arqueo-antropodogênico, em geral, como sua denominação indica, é preta a bruno acinzentada muito escura (5YR 2,5/1; 7,5YR 2/0 a 3/1; 10YR 2/0 a 3/2) (Kämpf e Kern, 2005), oposta à coloração dos solos não antrópicos da região, cuja coloração, exceto em alguns exemplos específicos, é determinada pela cor da fase mineral do solo. Essa propriedade muito característica das Terras Pretas é causada pela quantidade (Kern e Kämpf, 1989) e qualidade da matéria orgânica presente nesses solos. As Terras Pretas contêm elevado teor de matéria

orgânica, comparado a solos não antrópicos. Dados de 56 perfis de Terras Pretas mostraram que, enquanto o teor médio de carbono orgânico na camada superficial de 0-20 cm em Terras Pretas foi de  $30 \text{ g kg}^{-1}$  (Número de amostras -  $N=56$ , Coeficiente de variação -  $CV=66\%$ ), nos solos não antrópicos da Amazônia, foi de  $17 \text{ g kg}^{-1}$  ( $N=47$ ,  $CV=58\%$ ) na mesma profundidade (Madari et al., 2003). De maneira geral a correlação entre a cor do solo e a sua concentração de matéria orgânica é baixa ( $r^2=0,31$  pelo estudo de Schulze et al., 1993), embora exista uma tendência de o maior teor de MO causar um escurecimento do solo. Em Terras Pretas, a distribuição das frações da matéria orgânica entre si é diferente daquela observada nos solos não antrópicos, sendo que as frações mais recalcitrantes e persistentes no solo (por exemplo humina e ácidos húmicos) predominam em relação às frações mais solúveis (por exemplo ácidos fúlvicos) em Terras Pretas (Souza et al., 2003). A estabilidade da matéria orgânica é relacionada às certas estruturas moleculares que possibilitam que parte da matéria orgânica nas Terras Pretas tenha um tempo de persistência maior no solo, por estarem protegidas da rápida decomposição microbiana. Parte das estruturas responsáveis para estabilidade química da matéria orgânica, por exemplo, estruturas amorfas, hetero-policondensadas, com elevada concentração de ligações duplas conjugadas - (Kumada, 1965) e poliaromáticas, e, conseqüentemente, as frações mais estáveis da matéria orgânica são de coloração marrom escura ou preta, que predominam em relação à coloração mais amarelada ou descolorada conferidas pelas frações mais lábeis, por exemplo, os ácidos fúlvicos e ácidos orgânicos de baixa massa molar. Os solos antrópicos da Amazônia contêm elevado teor de carbono pirogênico ou carvão, em comparação a média geral de solos não antrópicos (Glaser et al., 2000). A presença de carvão também acentua a coloração escura do solo (Schmidt e Noack, 2000).

### Estrutura do solo

Além do manejo químico da fertilidade dos solos, o manejo das propriedades físicas é também de grande importância. O manejo físico dos solos é altamente relevante à sua fertilidade, produtividade agrícola e à qualidade ambiental (Lal, 2000). Os solos tropicais, em geral, possuem estrutura desenvolvida, sendo exemplo os latossolos cauliniticos com alto teor de argila. Entretanto, sob manejo inadequado, como o uso freqüente de práticas de revolvimento do solo, ocorre uma rápida deterioração da estrutura desses solos. Os solos antrópicos da Amazônia também apresentam excelentes propriedades físicas. Sua densidade aparente nas profundidades superiores do horizonte antrópico é, em geral, baixa ( $1,08 \pm 0,23 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $N=10$ ), a porosidade é alta ( $58,83 \pm 9,07 \%$ ,  $N=10$ ), o mesmo ocorrendo com o potencial de retenção de água (Teixeira e Martins, 2003).

Uma pergunta recorrente está ligada à influência que o carbono pirogênico exerce sobre as propriedades físicas do solo. Por um lado, o carvão, devido à sua porosidade, e conseqüentemente à sua grande área superficial, pode significativamente aumentar a capacidade de retenção de água, especialmente em solos de textura arenosa, contudo, a estrutura aromática, que tem características hidrofóbicas, pode reduzir a penetração de água nos espaços porosos de agregados do solo, aumentando, assim, a estabilidade dos agregados (Glaser et al., 2002). Provavelmente, devido à essa propriedade do carvão, em solos de textura média, a adição de carvão não tenha efeito sobre esse atributo, e, em solos argilosos, esse efeito seja negativo (Tryon, 1948). Almendros et al. (1992) descreveu o processo evolutivo das substâncias húmicas, que poderiam, significativamente, contribuir à formação de solos com características repelentes à água, como resultado da queima. Assim, a maior concentração de carbono pirogênico, combinado com suas propriedades físico-químicas, como alta estabilidade e reatividade (Zech et al., 1990; Golchin et al., 1997; Schmidt et al., 1999; Poirier et al., 2000) certamente contribuem para o melhoramento das propriedades das Terras Pretas, não somente das químicas, mas das físicas também. Investigações sobre as características físicas dos solos antrópicos da Amazônia são conduzidas na Embrapa Amazônia Ocidental em Manaus e no Museu Paraense Emílio Goeldi, em Belém, PA. Mais informações sobre esse assunto podem ser encontradas em Ruivo et al. (2003) e Teixeira e Martins (2003), como em outros capítulos deste livro.

## Grau de fertilidade do solo

Comparando com solos não antrópicos, em geral, as Terras Pretas apresentam uma clara tendência de ter maiores teores de carbono orgânico, cálcio e magnésio, maior pH e saturação por bases (Fig. 1) e menor teor de alumínio trocável, propriedades que são responsáveis pela melhor qualidade das Terras Pretas, em relação à sua fertilidade e potencial produtivo. Assim, embora exista alguma sobreposição entre as Terras Pretas e solos não antrópicos, a fertilidade das Terras Pretas é, em geral, maior que a fertilidade dos solos adjacentes sem horizonte A antrópico (Madari et al., 2003). A capacidade de o solo adsorver nutrientes (cálcio + magnésio, saturação por bases), a diminuição da toxidez por alumínio e a estabilização do pH são propriedades e processos cujo controle em solos tropicais fundamentalmente depende da matéria orgânica do solo. Pabst (1992), investigando as principais diferenças entre Terras Pretas e Latossolos, do mesmo modo, verificou que os atributos associados, principalmente, à matéria orgânica, como o pH, teor de matéria orgânica, “estrutura do húmus” (estabilidade à decomposição microbiana), nitrogênio, saturação por bases, capacidade de troca de cátions e teor de fósforo, são que melhor separam as duas classes de solo. Embora a maior quantidade de matéria orgânica em Terras Pretas seja um fator relevante, pesquisas têm mostrado que a composição e as características da matéria orgânica em Terras Pretas também contribuem para o aumento do grau de fertilidade desses solos. A seguir, é feita uma breve descrição das frações funcionalmente distintas da matéria orgânica do solo, sendo mostradas as propriedades da matéria orgânica em Terras Pretas que mais contribuem para a melhoria da fertilidade delas. Maiores informações sobre a fertilidade das Terras Pretas são disponíveis em outros capítulos deste livro.

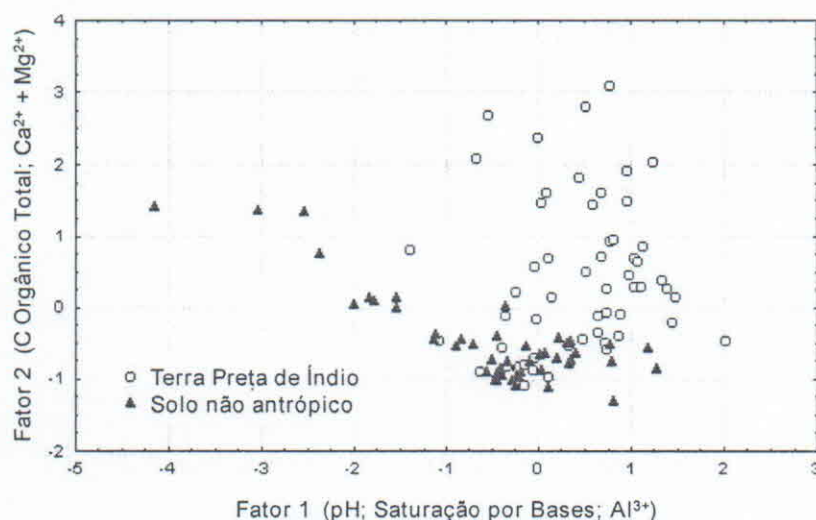


Fig. 1. Diagrama de análise hierárquica usando dados de fertilidade de Terras Pretas de Índio e de solos não antrópicos da Amazônia. Fonte: adaptado de Madari et al. (2003).

## Composição, Características e Funções da Matéria Orgânica do Solo

Para entender como a matéria orgânica e suas diferentes formas contribuem para a formação da fertilidade distintiva das Terras Pretas em comparação aos solos adjacentes não antrópicos, é importante conhecer as principais frações e compartimentos da matéria orgânica e suas funções no solo.

O termo “matéria orgânica do solo” ou “húmus” refere-se ao conteúdo total de matéria orgânica viva e morta, incluindo a biomassa (Waksman, 1936). Ela é composta de uma diversidade de materiais orgânicos de diferentes funções no ecossistema solo. Segundo Stevenson (1994), a classificação das formas (frações) da matéria orgânica morta são as seguintes:

A *liteira* é matéria macroorgânica, por exemplo resíduos de plantas na superfície do solo. Sua função é fornecer energia para os organismos do solo e proteger a superfície do solo contra a degradação física.

A *fração leve* consiste da matéria orgânica morta não, ou parcialmente, decomposta, cuja densidade se situa em torno de 1 a 2 g cm<sup>-3</sup>. Dependendo da sua localização dentro da estrutura do solo, identificam-se duas sub-frações: *fração leve livre* e *fração leve intra-agregada* ou oclusa (Sohi et al., 2001). A *fração leve livre* encontra-se entre os elementos estruturais estáveis (agregados) do solo, e a *fração leve intra-agregada* dentro dos agregados estáveis. A grande diferença entre essas duas subfrações é que, enquanto a *fração leve intra-agregada* está fisicamente protegida pela estrutura do solo, a *fração leve livre* pode ser rapidamente decomposta pela biota do solo, por se tratar de C passível de ser acessado pelos microrganismos decompositores e seus complexos enzimáticos. Outrossim a função dessas frações é fornecer energia para os organismos do solo, além de fornecer nutrientes para as plantas através do processo de mineralização. Enquanto a *fração leve livre* é mais suscetível ao processo de mineralização, a *fração leve intra-agregada*, por ser protegida dentro dos agregados, libera nutrientes ao solo mais lentamente (Six et al., 2000). Adicionalmente, o C da fração leve se constitui em reservatório importante de C biodisponível no solo, uma vez que pode representar de 5 a 35 % do C total presente no solo. O manejo conservacionista de agroecossistemas (sistemas agroflorestais, sistema plantio direto, etc.) promovem um aumento do aporte de resíduos ao solo (*palhada*) e do C da *fração leve*, com isso, melhoram a qualidade do solo.

As *substâncias não humificadas* englobam compostos orgânicos de natureza e propriedades físico-químicas conhecidas, sendo exemplos os aminoácidos, carboidratos, gorduras, ceras, resinas, ácidos orgânicos, entre outros. A matéria orgânica contém a maioria ou todos os compostos bioquímicos produzidos pelos organismos vivos, incluindo as plantas. Esses compostos participam da nutrição dos microrganismos, sendo mineralizados e, em parte, temporariamente imobilizados. Outras substâncias, como mucilagens, apresentam um importante papel na estruturação do solo, pois agem como verdadeiros cimentos ligando partículas de argila e contribuindo para a formação de agregados do solo. As enzimas existentes no solo, sejam elas produzidas por microrganismos ou pelas plantas, apresentam um importante papel na sua fertilidade, pois são capazes de solubilizar nutrientes em formas bastante estáveis, tornando-os disponíveis para a assimilação pelas plantas. No caso específico do fósforo, fortemente adsorvido em solos tropicais com predomínio de óxidos de ferro e alumínio na fração argila, a ação das enzimas (fosfatase e fitase) em participar dos processos de mineralização de formas orgânicas de P é fundamental para o aumento da disponibilidade desse nutriente no solo.

As *substâncias húmicas* são um conjunto de moléculas que possuem massa molar variável, coloração amarelada a preta e solubilidades diferenciadas em meios alcalino e ácido. Em grande parte, são formadas por reações secundárias de síntese, assim, organismos vivos não as produzem diretamente. As *substâncias húmicas* distinguem-se no solo ou em sedimentos em razão de apresentarem características diferentes dos compostos que lhes deram origem, seja, eles, originados de biopolímeros de microrganismos ou de plantas, ou de processos de síntese e ressíntese mediados pelos organismos decompositores do solo. Em geral as *substâncias húmicas*, representam, aproximadamente, 70% do C total do solo. Por isso, exercem grande influência sobre as características físicas e químicas do solo, e conseqüentemente, tem grande influência sobre os atributos de fertilidade. Dentro da fração das *substâncias húmicas*, diferenciamos quatro frações principais, tendo como base as suas características de solubilidade em ácido, base e álcool. Essas classes de moléculas englobam: a *humina*, ácido húmico, ácido himatomelânico e ácido fúlvico. A *humina* é a fração insolúvel da matéria orgânica em solução aquosa em meios ácido e alcalino, portanto, em qualquer valor de pH de solução extratora. Os *ácidos húmicos* são os compostos de coloração escura da matéria orgânica solúveis em solução básica e insolúveis em solução ácida. Os *ácidos himatomelânicos* são a fração dos AH solúveis em álcool. Os *ácidos fúlvicos* são os compostos da matéria orgânica solúveis tanto em meio básico como em ácido.



Os compartimentos da matéria orgânica do solo são, em geral, separados e classificados em lábil (ou ativo), lento (ou intermediário) e recalcitrante (ou estável) (Wander, 2004). A biomassa microbiana e os substratos derivados de organismos vivos, a *liteira*, a fração leve não protegida (*fração leve livre*), entre outros, são considerados frações lábeis da matéria orgânica do solo. Por se tratar de C de maior biodisponibilidade, essas frações são as fontes primárias de energia e nutrientes para a microbiota. No grupo intermediário de labilidade, encontram-se os resíduos orgânicos parcialmente decompostos, fisicamente protegidos (*fração leve intra-agregado*) e alguns materiais humificados, que prontamente podem ser hidrolisadas ou possuem maior mobilidade no solo (ácidos orgânicos, *ácidos fúlvicos*, etc.). No grupo de moléculas recalcitrantes, podem ser mencionados os materiais altamente refratários, como *carvão* e outros materiais pirogênicos, lignina, macromoléculas alifáticas e alguns substâncias húmicas associados à fase mineral do solo (*humina*) ou em associações moleculares de alta massa molar aparente (alguns *ácidos húmicos*).

A matéria orgânica humificada (*substâncias húmicas*), como foi descrito anteriormente, pertence aos grupos intermediário e recalcitrante, e é um reservatório de nutrientes e carbono no solo. Todos esses grupos têm um papel importante no ciclo e dinâmica de carbono e de atributos de fertilidade do solo, particularmente em solos tropicais, altamente intemperizados e, conseqüentemente, com uma fase mineral de baixa reatividade química e baixa capacidade para adsorver nutrientes.

As frações acima mencionadas das *substâncias húmicas* são operacionalmente definidas e quimicamente não homogêneas (Kononova, 1966), mas existem certas tendências de similaridade nas características dos compostos pertencentes a cada grupo (Kumada, 1965).

Essas características refletem particularidades moleculares das diferentes frações que resultam em propriedades diferenciadas, que referem-se à estabilidade e reatividade das frações. Em termos gerais, entre as frações das *substâncias húmicas* solúveis em base, os *ácidos húmicos* apresentam maior massa molar aparente e possuem maior presença de estruturas aromáticas, e os *ácidos fúlvicos* têm mais grupos funcionais quimicamente reativos (grupos carboxílicos e fenólicos). Assim, os *ácidos húmicos* são relativamente mais estáveis e têm maior tempo de persistência no solo. Os *ácidos fúlvicos* são mais móveis dentro do sistema solo, o que reflete a menor massa molar e solubilidade dessas moléculas em diferentes faixas de pH.

## Carvões

Na maioria dos solos tropicais, são encontrados pequenos fragmentos de carvão resultantes de queimas naturais ou da ação do homem. Esses carvões são uma forma bastante estável da matéria orgânica. Quando estão na forma de fragmentos muito pequenos, os carvões apresentam alguma atividade no sentido de absorver compostos orgânicos solúveis, reter água e servem como abrigo para alguns microorganismos do solo (Benites et al. 2005a). Na Amazônia, é muito comum a prática da queima da vegetação, que além de provocarem a uma série de problemas, como a poluição, a destruição da microbiota do solo e de alguns elementos da fauna e flora, incorporam carvões ao solo. Em alguns países como o Japão, a prática dessa incorporação é tradicional (Ogawa, s.a.). Estudos mais recentes têm avaliado o efeito da adubação com carvão sobre as propriedades físico-hídricas e químicas do solo (Glaser et al., 2002). Um capítulo deste livro oferece informação sobre a formação, ocorrência e propriedades de carvões.

## As Características da Matéria Orgânica nas Terras Pretas de Índio

Os processos de estabilização e desestabilização, ou seja, processos que afetam o acúmulo e decomposição de matéria orgânica no solo bem como o equilíbrio desses processos são de extrema importância para a formação e manutenção da fertilidade química e física de solos tropicais. Esses processos afetam a recalcitrância, a reatividade, ou seja, a capacidade para interações e a proteção da matéria orgânica contra a decomposição química e microbiana (Sollins et al., 1996). A maior

acumulação de carbono orgânico em Terras Pretas que nos solos adjacentes indica que pelo menos parte dessa matéria orgânica possui características que fornecem estabilidade ou pouca disponibilidade a ela no solo. Os dados sobre a fertilidade das Terras Pretas indicam elevada reatividade química da sua matéria orgânica em comparação aos solos não antrópicos.

## Carvões

Carvões geralmente são reportados como materiais pouco reativos (inertes), hidrofóbicos e que, devido a sua porosidade, apresentam elevada área superficial ( $200-400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Kishimoto e Sugiura, 1985). Entretanto, a reatividade e hidrofobicidade dos carvões, bem como sua estrutura, dependem do material de origem e das condições de formação, tais como: temperatura e tempo de queima, umidade do material vegetal, disponibilidade de oxigênio entre outros. Embora eles possam ser considerados estáveis no sistema solo, se comparados a outras formas da matéria orgânica, também sofrem biodegradação e transformação. Bird et al. (1999) sugeriram que o carbono pirogênico ("black carbon") pode ser significativamente degradado dentro da escala de tempo de décadas ou séculos em solos sob clima subtropical. O meio-tempo de permanência de partículas carbonizadas de maiores que 2 mm foi estimado a menos de 50 anos, e de partículas menores que 2 mm a menos de 100 anos. A degradação do carvão faz com que esse material também faça parte do ciclo global do carbono. Se assim não fosse, a superfície da terra seria convertida em carvão dentro de menos de mil séculos (Kuhlbusch e Crutzen, 1995<sup>1</sup> in Glaser et al., 2002). A biodegradação de carvões no solo é um processo relativamente lento e resulta na mobilização do carbono e na alteração das propriedades de superfície do carvão, aumentando a concentração de sítios quimicamente reativos.

A quantidade de carvão produzido pela queima depende do material de origem, da temperatura e do tempo de queima. Fearnside et al. (1999) relataram que a produção de carvão de queima natural de floresta secundária na Amazônia foi entre 1,6 e 1,8 % da biomassa vegetal original. Queima de floresta primária resultou em 3,5-4,7 % carvão (Fearnside et al., 1993; Graça, 1999). Em condições controladas de queima, entre 300 e 500°C em laboratório ou diferentes aparelhos de produção de carvão, a produção de carvão era em torno de 79,6 %. Trompowsky et al. (2005), em condições controladas, demonstraram que duas espécies de eucalipto, *E. saligna* e *E. grandis*, tiveram uma máxima produção de carvão, chegando a 56%, a temperatura de carbonização de 300°C. Nesse mesmo estudo, também mostraram que a razão O/C era maior (0,3) para a temperatura de 300°C e que com o aumento da temperatura até 500°C essa razão diminuiu para 0,06 resultando num material que conteve carbono em 90 % da sua massa. A presença de oxigênio numa maior proporção pode indicar maior reatividade.

Hamer et al. (2004) investigou o "priming" interativo de carbono pirogênico e a mineralização de glicose. Segundo estes resultados, a mineralização do carbono pirogênico foi estimulada por adição de glicose no solo e, vice-versa, a mineralização de glicose foi estimulada pela presença do carbono pirogênico. Os autores propuseram que o efeito do material carbonizado deu-se através da oferta de uma maior área superficial para o crescimento e atividade microbiana e não pela disponibilidade de maior quantidade de carbono, pois o carbono pirogênico, sendo altamente aromático, não é prontamente acessível para a microbiota como fonte de energia.

Assim, o carvão vegetal, embora seja um material relativamente inerte no solo, e de alta estabilidade, dependendo das condições da sua formação e das transformações por que passa no solo, tem a capacidade de contribuir para a melhora das propriedades físicas, químicas e, conseqüentemente, biológicas do solo.

<sup>1</sup>Kuhlbusch, T.A.J., Crutzen, P.J. Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetation fires representing a sink for aTerra Mulataospheric CO<sub>2</sub> and a source of O<sub>3</sub>. Global Biogeochemical Cycles 9:491-501. 1995.garden'.

## Fração leve da matéria orgânica

Existem poucos estudos sobre a contribuição do carbono pirogênico na fração leve da matéria orgânica em Terras Pretas. Essa fração é separada com base na densidade dos componentes do solo após a dispersão total deste. Glaser et al. (2000) quantificaram o carbono pirogênico em três frações de densidade:  $d < 2,0 \text{ g cm}^{-3}$  (fração leve),  $d = 2,0\text{-}2,4 \text{ g cm}^{-3}$  (fração média) e  $d > 2,4 \text{ g cm}^{-3}$  (fase mineral do solo em qual o carbono orgânico está ligado através de mecanismos químicos e físicos) em Terras Pretas e latossolos não antrópicos. Observaram que a contribuição do carbono pirogênico na massa do solo era maior nas Terras Pretas em cada fração, e a maior quantidade de carbono pirogênico foi encontrada na fração média. Porém, nos latossolos, a distribuição de carbono pirogênico entre as frações de densidade era mais equilibrada.

É provável que as quantidades de carbono pirogênico tenham sido superestimadas, devido ao método utilizado, que foi a determinação de carbono benzenocarboxílico por cromatografia gasosa depois de oxidação parcial do carbono pirogênico com ácido nítrico (Derenne e Largeau, 2001). Entretanto, seus resultados mostraram a elevada quantidade de carbono pirogênico nas frações leves das Terras Pretas, indicando que a maior proporção do carbono pirogênico nas Terras Pretas é de natureza particulada e, em parte, fisicamente não protegida pela estrutura do solo. Contudo, também pode ser encontrado em formas fisicamente protegidas ou através de ligação com a fase mineral do solo na forma de complexos organo-minerais.

A fração leve da matéria orgânica é uma das mais lábeis, com alta predisposição à decomposição microbiana, especialmente a fração leve livre, que não está protegida fisicamente pela estrutura do solo. Em relação ao carvão em solos, e em particular no caso das Terras Pretas, não temos informação exata sobre a proteção física de carbono pirogênico de natureza particular. Há indicações, como foi mencionado acima, que ocorre no solo tanto na forma protegida quanto na desprotegida. O carbono pirogênico particulado, porém, tem um tempo de persistência no solo muito maior que a matéria orgânica leve de origem não pirogênica. O fato de ser preservado, mesmo na fração leve, já é uma indicação de sua maior recalcitrância. Embora as formas de proteção do carbono pirogênico e a sua estrutura química ainda não sejam completamente compreendidas, pode-se afirmar com grande certeza, que a maior estabilidade do carbono pirogênico deve-se à sua estrutura, composição molecular e morfologia que variam conforme sua origem (Poirier et al., 2000). O carbono pirogênico formado a partir da queima de materiais ligno-celulósicos tende a apresentar uma micro-textura com unidades estruturais básicas arranjadas em camadas pouco orientadas. A queima de materiais com baixo conteúdo de oxigênio, como ceras de plantas ou hidrocarbonetos como combustíveis fosseis, apresentam micro-textura com camadas de unidades estruturais básicas em arranjo concêntrico (Poirier et al., 2000 e Derenne e Largeau, 2001). As unidades estruturais básicas, de tamanho nanométrico, do carbono pirogênico constituem estruturas poliaromáticas condensadas (Fig. 2), de baixa razão H/C, sendo altamente resistentes à degradação biológica e abiótica.

## Substâncias húmicas

Recentemente o estudo da fração humificada da matéria orgânica, as substâncias húmicas, tem ganhado nova importância devido a seu papel extremamente importante na proteção ambiental. O desequilíbrio provocado pela retirada da vegetação natural e pelo estabelecimento de produção agrícola promoveu a degradação do solo e diminuiu sua capacidade para sustentar vida ao longo prazo (Mielniczuk et al., 2003). Os ácidos húmicos são uma das frações mais importantes da matéria orgânica e têm papel fundamental na sustentabilidade das funções do solo. A maior parte das substâncias húmicas representa um compartimento da matéria orgânica que tem uma lenta taxa de transformação e degradação ou é recalcitrante. Composto 70-80% da matéria orgânica (Stevenson, 1994), elas exercem papel importante na acumulação de carbono e na retenção e disponibilização de nutrientes para as plantas.

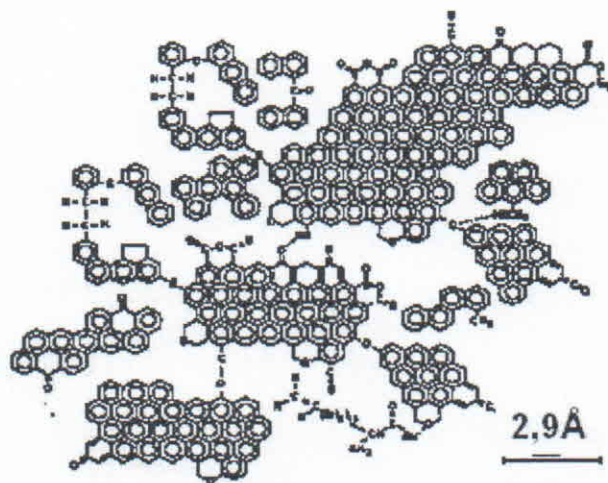


Fig. 2. Desenho geral esquemático da estrutura poliaromática de carbono pirogênico. Fonte: adaptado de Derenne e Largeau (2001).

Por essas razões, a distribuição de carbono entre as frações das substâncias húmicas e suas características moleculares em Terras Pretas serão discutidas, em maiores detalhes, nos próximos subcapítulos, sempre comparadas com solos não antrópicos.

### A Distribuição de C entre as Frações Húmicas da Matéria Orgânica do Solo nas Terras Pretas de Índio

A fração mais abundante das substâncias húmicas em Terras Pretas e solos não antrópicos é a humina. As Terras Pretas, entretanto, têm uma maior proporção de carbono na fração ácidos húmicos, contrariamente aos solos não antrópicos, que têm uma maior proporção de carbono na fração ácidos fúlvicos. Assim, nas Terras Pretas, predominam as frações húmicas que são convencionalmente consideradas quimicamente mais estáveis (ácidos húmicos e humina) em função da maior presença de grupamentos aromáticos e de anéis benzênicos, do maior grau de polimerização e menor suscetibilidade ao ataque microbiano. A Figura 3 também apresenta que as Terras Pretas possuem uma grande proporção (~ 50% ao longo do perfil do solo) de carbono não oxidável com o método Walkley-Black. Este carbono quimicamente é estável e conseqüentemente tem um tempo de persistência maior no solo.

A variabilidade da distribuição das três frações (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina) das substâncias húmicas dentro de uma mancha de Terra Preta, entretanto, é grande (Tabela 1), sendo a maior a variabilidade da fração ácidos fúlvicos, e a menor da humina. Esta variabilidade, como aquela observada para os parâmetros químicos do solo é, provavelmente, devido à própria origem antrópica destes solos, por causa do depósito irregular, entre outros, de material carbonizado.

### Composição e Propriedades Físico-Químicas da Fração Ácidos Húmicos das Terras Pretas de Índio

No perfil de Terra Preta da Figura 3 (Souza et al., 2003) o carbono total mostrou correlação significativa com a capacidade de troca catiônica do solo e com a soma de bases (Tabela 2). O carbono orgânico também apresentou correlação com a capacidade de troca catiônica e com a soma de bases. Entre as frações químicas da matéria orgânica, somente a fração ácidos húmicos correlacionou-se com esses atributos de fertilidade. Esses resultados demonstram a importância da fração ácidos húmicos em condicionar alguns atributos de fertilidade do perfil de Terra Preta estudado. Isso sugere que, para o melhor entendimento do efeito da matéria orgânica sobre a fertilidade e sustentabilidade das Terras Pretas, é importante examinar, entre outros aspectos, a composição molecular e características físico-químicas da fração ácidos húmicos.

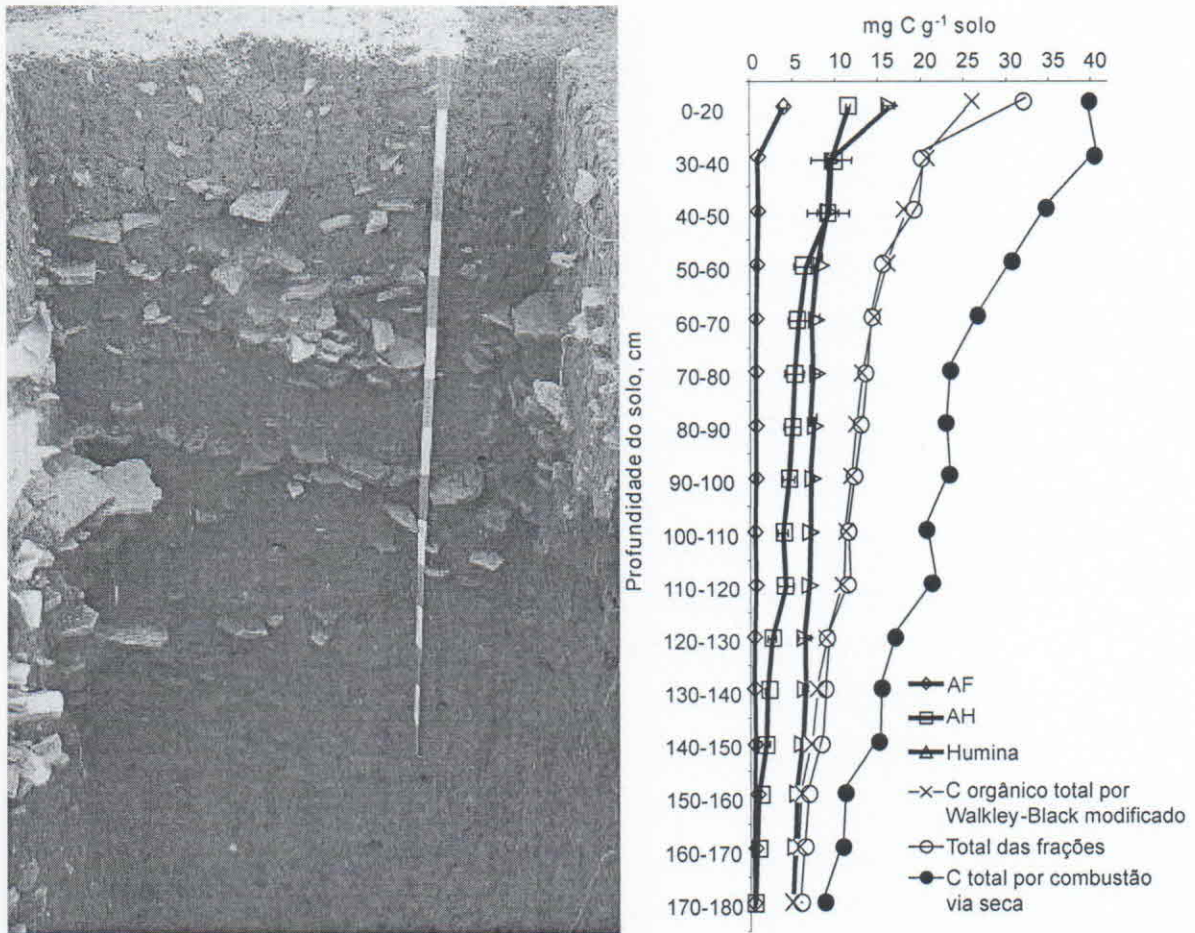


Fig. 3. Perfil da Terra Preta, Sítio Hatahara, Iranduba (AM). AF: ácidos fúlvicos, AH: ácidos húmicos, Total das frações: AF+AH+Humina. O teor de carbono nas frações químicas da matéria orgânica dos solo (N=3). Barras de erro indicam os desvios-padrão. Fonte: adaptado de Souza et al. (2003).

Tabela 1. Variabilidade da distribuição das frações ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina dentro de uma mancha de Terra Preta, no Sítio Roda de Fogo, município de Rio Preto da Eva (AM).

Profundidade cm	Ácidos fúlvicos			Ácidos húmicos			Humina		
	C, mg g <sup>-1</sup>	V, %	CV	C, mg g <sup>-1</sup>	V, %	CV	C, mg g <sup>-1</sup>	V, %	CV
0-5	11,47	5043	0,62	5,31	759	0,52	4,56	176	0,29
5-10	12,04	4981	0,59	6,54	938	0,47	5,69	193	0,24
10-20	10,82	3537	0,55	9,57	1135	0,35	4,73	19	0,09
20-40	10,00	2390	0,49	8,39	580	0,29	3,48	13	0,10
40-60	7,85	3519	0,76	4,81	1127	0,70	1,95	21	0,24
60-80	7,74	3636	0,78	2,82	1370	1,31	2,15	71	0,39
80-100	7,55	4347	0,87	1,42	404	1,41	2,39	99	0,42

Fonte: Beckman et al. (2005).

Tabela 2. Relação entre atributos da fertilidade, soma de bases (SB) e capacidade de troca de cátions (CTC) de uma Terra Preta de Índio (Sítio Hatahara, Iranduba - AM) e frações da matéria orgânica do solo.

Atributo de fertilidade do solo		AF	AH	HUM	Total das Frações (AF+AH+HUM) mg C.g <sup>-1</sup> solo	Corg	Ctot	Cres
SB	R	-0,01 ns	0,66**	0,29 ns	0,45 ns	0,61 ns	0,72**	0,10 ns
CTC	R	0,28 ns	0,85*	0,56 ns	0,69**	0,81*	0,89*	-0,18 ns

AF: ácidos fúlvicos, AH: ácidos húmicos, HUM: humina, Total de Frações: soma de carbono nas frações químicas, Corg: carbono orgânico do solo pelo método Walkley-Black modificado (Embrapa 1997), Ctot: carbono total pelo método combustão a seca, Cres: Ctot-Corg, SB: soma de bases, CTC: capacidade de troca catiônica, r: coeficiente de correlação (Pearson's), ns: não significativo no nível  $p < 0,01$ , \*: significativo no nível  $p < 0,0001$ , \*\*: significativo no nível  $p < 0,005$ , \*\*\*: significativo no nível  $p < 0,01$ . Fonte: Souza et al. (2003).

Para demonstrar as principais diferenças entre os ácidos húmicos de Terras Pretas e os de solos não antrópicos, as propriedades físico-químicas e moleculares que determinam suas funções em solo são discutidas a seguir. As propriedades que determinam a função e as transformações dos ácidos húmicos são sua estabilidade, reatividade e suscetibilidade à mineralização no solo. A estabilidade dos ácidos húmicos em relação à decomposição e lixiviação é importante para a acumulação e persistência do carbono orgânico no solo. A reatividade dos ácidos húmicos faz com que essas moléculas interajam com outros componentes do solo, por meio da formação de complexos organo-metálicos, cujas ligações formadas entre a fase mineral e orgânica do solo favorecem a acumulação de carbono orgânico. Por reações de adsorção e dessorção, ocorre a retenção e disponibilização de nutrientes para as plantas. Pela mineralização dos ácidos húmicos, ocorre a liberação de nutrientes e também a diminuição do conteúdo de carbono orgânico no solo. A estabilidade dos ácidos húmicos é determinada, principalmente, pelas suas estruturas aromáticas e hidrofóbicas. A sua reatividade química é determinada pela concentração de grupos ácidos nas superfícies moleculares. A suscetibilidade dos ácidos húmicos à mineralização depende, principalmente, das quantidades das estruturas alifáticas hidrofílicas nas associações moleculares dessa fração (Fig. 4).

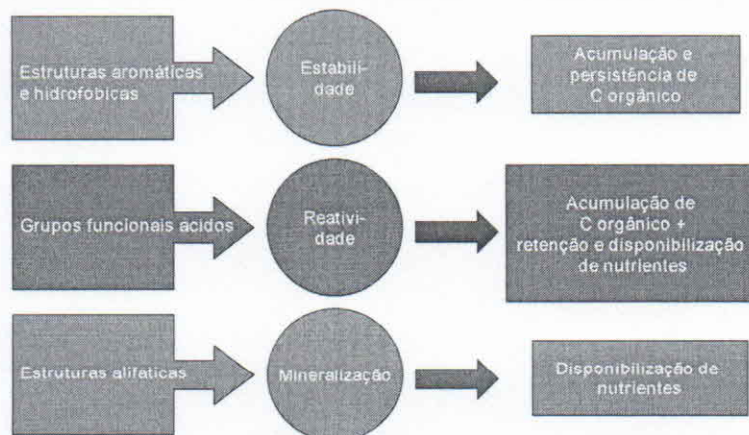


Fig. 4. Propriedades que determinam as funções e transformações das substâncias húmicas no solo.

As principais diferenças entre os ácidos húmicos das Terras Pretas e os de solos não antrópicos da Amazônia são apresentadas nas Tabelas 3 e 4. Os métodos utilizados para a obtenção dos índices apresentados nas Tabelas 3 e 4 são listados e descritos na Tabela 5 (Cunha, 2005). A localização das Terras Pretas e solos adjacentes não antrópicos investigados neste estudo é apresentada na Figura 5.

**Tabela 3.** Índices que descrevem a composição e propriedades físico-químicas dos ácidos húmicos das Terras Pretas de Índio (TPI) e solos adjacentes não antrópicos (Não TPI) da Amazônia.

Solos	ITG	IA	Acidez Total, cmol, kg <sup>-1</sup>	Acidez Carboxilica, cmol, kg <sup>-1</sup>	O/H	E/E <sub>2</sub>	RLO, Spin g <sup>-1</sup>	C/N	A <sub>2</sub> /A <sub>1</sub>	I <sub>435</sub> /I <sub>400</sub>
TPI	3,2a	0,86a	673a	445a	7,42a	4,2b	5,75a	2,109a	3,067a	2,109a
Não TPI	2,3b	0,77b	575b	320b	4,76b	6,0a	2,11b	1,510b	1,713b	1,510b

TPI: Terra Preta de Índio sob floresta e cultivada (N=18), Não TPI: Solo não antrópico, adjacente a TPI sob floresta (N=4), Os valores seguidos por letras diferentes dentro de uma coluna são diferentes no nível  $p \leq 0,05$  pela teste de Tukey. ITG: Índice termogravimétrica, IA: Índice de aromaticidade obtido por espectroscopia infravermelha (DRIFT), Acidez Total: Concentração de todos os grupos funcionais ácidos nas superfícies moleculares, Acidez Carboxilica: Concentração de grupos carboxílicos, O/H: Razão atômica Oxigênio:Hidrogênio, E<sub>2</sub>/E<sub>1</sub>: Obtida por espectroscopia UV-Visível, indica conteúdo de anéis aromáticos condensados, RLO: Obtida por espectroscopia ressonância paramagnética eletrônica (RPE), utilizada para determinar grau de humificação, C/N: razão atômica Carbono:Nitrogênio, A<sub>2</sub>/A<sub>1</sub>, e I<sub>435</sub>/I<sub>400</sub>: Índices obtidos por espectroscopia de fluorescência, descrevem o grau de humificação das substâncias húmicas. Fonte: Cunha (2005).

**Tabela 4.** Distribuição de <sup>13</sup>C entre as estruturas químicas contendo carbono nos ácidos húmicos das Terras Pretas de Índio e de solos adjacentes, não antrópicos, da Amazônia obtida por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de polarização cruzada e rotação no ângulo mágico com amplitude variável (<sup>13</sup>C VACP/MAS RMN).

Solos	Alquila 0-45	Metoxila 45-60	O-Alquila 60-110	Aromático 110-160	Carboxila 160-185	Carbonila 185-245	Alifática	Aromática
TPI	23b	10b	18b	29b	11a	7a	64b	36b
Não TPI	29a	12a	26a	22a	11a	2b	75a	25a

TPI: Terra Preta de Índio sob floresta e cultivada (N=18); Não TPI: Solo não antrópico, adjacente a TPI sob floresta (N=4); Os valores seguidos por letras diferentes dentro de uma coluna são diferentes no nível  $p \leq 0,05$  pela teste de Tukey. Fonte: Cunha (2005).

**Tabela 5.** Lista de técnicas e métodos utilizados para obter os índices de humificação e reatividade, quantificar e descrever as propriedades da matéria orgânica do solo (Souza et al., 2003), das substâncias húmicas e, em específico, dos ácidos húmicos (Cunha, 2005), discutidos no texto.

Técnica/Método	Finalidade/Índice/Propriedade	Especificação
Método Walkley-Black modificado pela Embrapa (1997)	Quantificação de carbono orgânico no solo	Oxidação da MO com dicromato de potássio
Método Benites et al. (2003) modificado do método Yeomans-Bremner (Yeomans e Bremner, 1988)	Quantificação das substâncias húmicas	Oxidação da MO com dicromato de potássio
Método recomendado pela IHSS (Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas) (Swift, 1996)	Extração e separação das substâncias húmicas	Separação operacional em razão da solubilidade do material em solução aquosa de ácidos e bases
Termogravimetria	Índice termogravimétrico (ITG) (Benites et al., 2005b)	Relação entre a perda de massa dos AH nas faixas de temperatura(°C): (350-650)/(105-305)
Espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier com reflectância difusa (DRIFT)	Índice de aromaticidade (IA) (Freixo et al., 2002)	Relação entre das áreas de absorvância das bandas: (3057-3055 cm <sup>-1</sup> )/(2934-2928 cm <sup>-1</sup> )
Ba (OH) <sub>2</sub>	Acidez total e Acidez carboxilica (Schnitzer & Gupta, 1965)	Acidez total = (título do branco - título da amostra) x N do HCl x 1000/massa da amostra em mg

Tabela 5. Continuação.

Técnica/Método	Finalidade/Índice/Propriedade	Especificação
Análise elementar por combustão a alta temperatura	Razões O/H e C/N	
Espectroscopia UV-Visível	Razão E4/E6 (Kononova, 1966)	Relação entre absorvância a 465 nm / 665 nm
Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	Radicais Livres Orgânicos (RLO)	Foi obtida pela integração do sinal da primeira derivada do radical livre, comparado a um padrão de KCl, com concentração de spins conhecida ( $3 \times 10^{15}$ spins g <sup>-1</sup> ), utilizando o rubi sintético como padrão secundário (Singer, 1959; Martin-Neto et al., 1994)
Espectroscopia de fluorescência	Índices A4/A1 e I485/I400	A4/A1: Relação entre a absorvância a: (665-585 nm) / (425-345 nm) (Zsolnay et al., 1999) I485/I400: Relação entre a absorvância a: 480 nm / 400 nm (Kalbitz et al., 1999)
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de polarização cruzada e rotação no ângulo mágico com amplitude variável (RMN <sup>13</sup> C VACP/MAS)	Tabela 3. (Knicker et al., 2005a,b; Dick et al., 2005)	

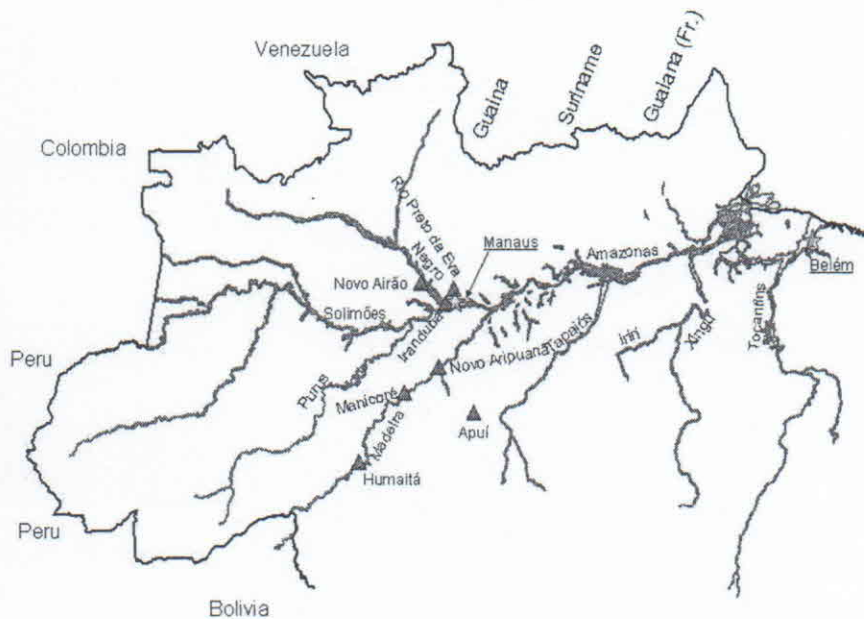


Fig. 5. Localização (△) das Terras Pretas de Índio e solos adjacentes não antropicos investigados usando as metodologias referidas na Tabela 5.

O processo de humificação resulta em moléculas, ou associações moleculares, cada vez maiores, com maior grau de condensação e concentração de radicais livres orgânicos. Diversas índices de humificação obtidos por métodos degradativos e diferentes técnicas espectroscópicas indicaram uma maior humificação e, provavelmente, maior conteúdo de estruturas aromáticas policondensadas nos ácidos húmicos extraídos de Terras Pretas. Os ácidos húmicos das Terras Pretas são mais resistentes à



termo-degradação, comparando-se com os ácidos húmicos de solos não antrópicos, o que é expresso pelo índice termogravimétrico (TGI). Essa característica indica que os ácidos húmicos das Terras Pretas têm uma maior proporção de elementos estruturais estáveis, como um núcleo aromático condensado, comparado com ácidos húmicos de solos não antrópicos. O índice de aromaticidade (IA) obtido pela técnica de espectroscopia no infravermelho e a distribuição de carbono entre os elementos estruturais nos ácidos húmicos medida por ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (Tabelas 3 e 4) confirmaram a maior proporção de estruturas aromáticas em ácidos húmicos de Terras Pretas. A razão  $E_4/E_6$ , que apresenta uma relação inversa com o conteúdo de anéis aromáticos condensados, foi menor nos ácidos húmicos de Terras Pretas. A concentração de radicais livres orgânicos (RLO), obtida por espectroscopia ressonância paramagnética eletrônica, é também frequentemente utilizada para estimar o grau de humificação. A maior concentração de radicais livres orgânicos em ácidos húmicos de Terras Pretas indica maior grau de humificação, comparado aos solos não antrópicos. Adicionalmente, os índices de humificação obtidos por fluorescência ( $A_4/A_1$  e  $I_{485}/I_{400}$ ) também indicaram uma maior humificação dos ácidos húmicos de Terras Pretas de Índio. A razão C/N indica o grau de incorporação de nitrogênio na estrutura das substâncias húmicas e também o grau de humificação. Altas razões de C/N normalmente significam baixos níveis de incorporações de nitrogênio, e baixo grau de humificação. No caso das Terras Pretas, entretanto, a razão C/N dos ácidos húmicos das Terras Pretas está dentro da faixa considerada para os compostos orgânicos estáveis presentes no solo (10-12) (Stevenson, 1994), o que é um indício da pouca mineralização secundária da matéria orgânica no solo (Rossel et al., 1989). A baixa razão (8,8) C/N dos ácidos húmicos obtida para os solos não antrópicos sugere uma estabilidade biológica mais baixa nesses solos e a possível presença de um processo de mineralização secundária da matéria orgânica.

A maior acidez total e presença de radicais carboxílicos e a maior razão O/H dos ácidos húmicos das Terras Pretas indica a presença de maior concentração de grupos ácidos funcionais que são os responsáveis pela maior reatividade química, e conseqüentemente, pelas interações dos ácidos húmicos com outros componentes nesses solos.

Os ácidos húmicos das Terras Pretas são, assim, mais estáveis e, ao mesmo tempo, possuem maior reatividade química, do que os ácidos húmicos de solos adjacentes não antrópicos. Assim, pelas suas características físico-químicas e estruturais, tão desejadas em solos tropicais, possibilitam uma maior acumulação de carbono e maior fertilidade e produtividade aos solos na mesma região, onde solos sem essa matéria orgânica são, muitas vezes, obstáculos à produção agrícola sustentável.

## Origem das Características Estruturais de Ácidos Húmicos das Terras Pretas de Índio

As condições edáficas e climáticas que controlam o processo de humificação são similares para as Terras Pretas e solos adjacentes não antrópicos. A maior diferença está na maior concentração de carvão ou carbono pirogênico nas Terras Pretas. O carbono pirogênico é considerado um material inerte pouco suscetível à decomposição, mas, como mencionado anteriormente, esse material também sofre alguma degradação e transformação no solo. Na Figura 6, são mostrados espectros  $^{13}\text{C}$  DP/MAS ressonância magnética nuclear (RMN) de ácidos húmicos extraídos de carvão de madeira de eucalipto (Trompowsky et al., 2005). Na figura, podem ser observados dois picos principais, um a 130 ppm representando o carbono em estrutura aromática (carbono arila, condensada, deficiente em H), e um outro a 169 ppm representando C em grupos carboxílicos ( $-\text{COO}^-$ ). Por causa da baixa proporção de carbono em outras estruturas, pode ser constatada que a maior parte dos grupos carboxílicos está ligada às estruturas aromáticas. Sendo essas estruturas condensadas altamente resistentes à decomposição, os grupos carboxílicos associados a elas também apresentam maior resistência e persistência no solo.

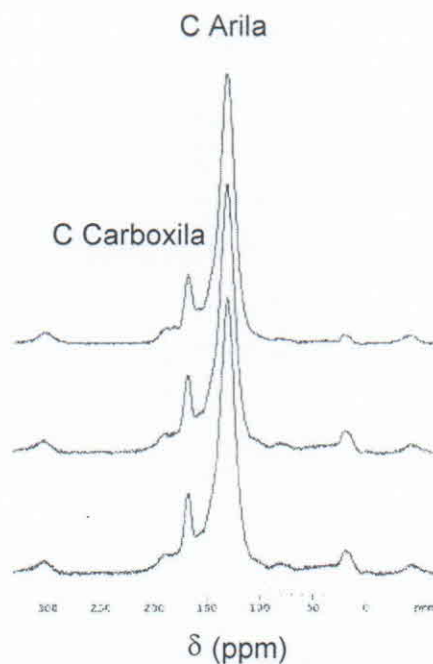


Fig. 6. Espectro obtido por ressonância magnética nuclear de polarização direta e rotação no ângulo mágico ( $^{13}\text{C}$  DP/MAS RMN) de ácidos húmicos extraídos de carvão de madeira de eucalipto. Fonte: adaptado de Trompowsky et al. (2005).

A Figura 7 apresenta um espectro  $^{13}\text{C}$  VACP/MAS RMN de ácidos húmicos extraído de um solo naturalmente (sem ação antrópica) rico em carbono pirogênico (Benites et al., 2005b; Novotny et al., 2007). As principais estruturas verificadas nesse espectro são, similarmente aos espectros dos ácidos húmicos de carvão da Figura 6, carbono em estrutura aromática (130 ppm) e em grupos carboxílicos (169 ppm) provavelmente ligados a componente aromática. Nesse espectro, a contribuição da região dos grupos alquilas (0-45 ppm) é maior do que aquela observada nos espectros de ácidos húmicos extraídos de carvão mostrados na Figura 6.

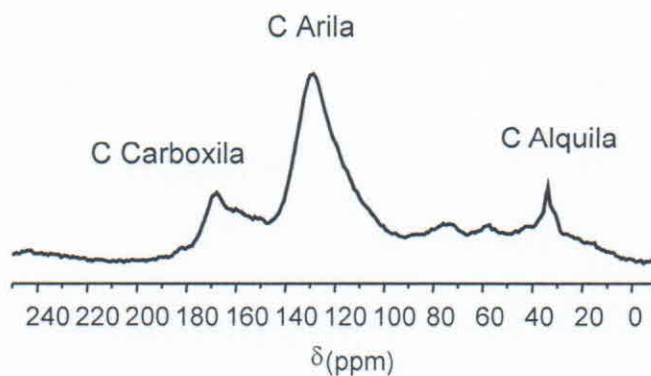


Fig. 7. Espectro de fração ácidos húmicos (AH) por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de polarização cruzada e rotação no ângulo mágico com amplitude variável ( $^{13}\text{C}$  VACP/MAS RMN), extraída de um solo naturalmente rico em carbono pirogênico. Fonte: adaptado de Novotny et al. (2007).

A Figura 8 apresenta espectros representativos das frações ácidos húmicos extraídos de Terra Preta de Índio e de um Argissolo adjacente. A fração ácidos húmicos da Terra Preta apresenta os dois picos principais, o de 130 ppm, correspondente a carbono em estruturas aromáticas (carbono arila), e o de 169 ppm, correspondente a carbono em grupos carboxílicos, semelhantemente aos ácidos húmicos em carvão de eucalipto e em solo com alto teor de carbono pirogênico. Há também uma contribuição menor de estruturas alifáticas, como carbono de O-álquila de carboidratos (60-90 ppm), carbono de metoxila da lignina (45-60 ppm), e carbono alquila (0-45 ppm). Os ácidos húmicos do solo não antrópico, por sua vez, contêm uma proporção significativa de carbono em estruturas alifáticas, especialmente em carbono alquila (0-45 ppm) e carbono em metoxila (45-60 ppm). A presença conjunta do carbono de O-arila (140-160 ppm) e carbono de metoxila indica a maior contribuição de lignina à estrutura de AH em solos não antrópicos. Nas Terras Pretas, o sinal de carbono de O-arila foi menor e a contribuição do carbono arila (aromático poli-condensado) é maior. Adicionalmente, os grupos carboxílicos presentes nos ácidos húmicos das Terras Pretas, na maior parte, estão associados às estruturas aromáticas poli-condensadas (Novotny et al., 2007). Assim, os ácidos húmicos encontrados nas Terras Pretas, além de apresentarem um certo grau de recalcitrância, possuem grupos funcionais de carbono que apresentam reatividade.

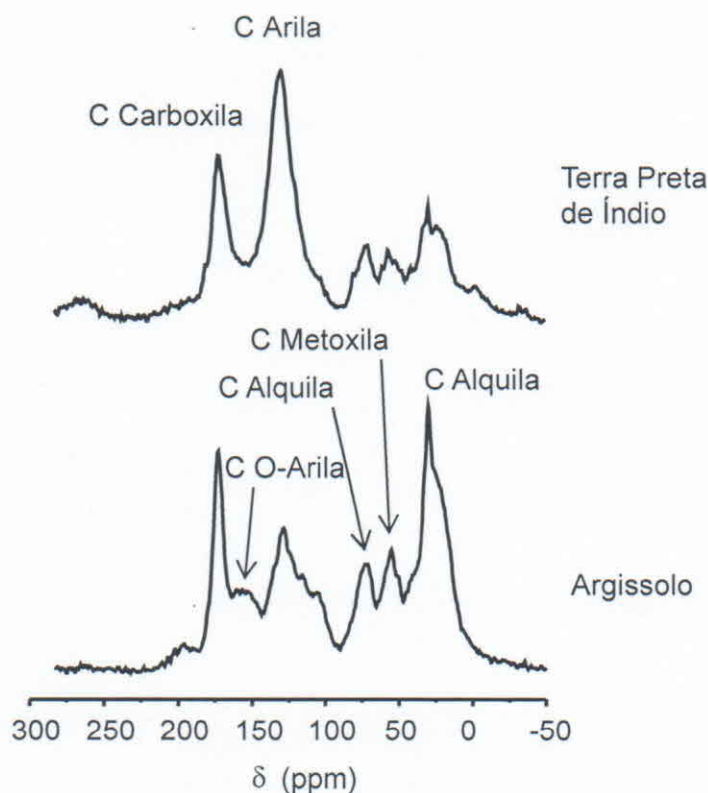


Fig. 8. Espectros representativos das frações AH extraídos de Terra Preta de Índio e de um argissolo adjacente em função do uso da técnica de RMN de polarização cruzada e rotação no ângulo mágico com amplitude variável ( $^{13}\text{C}$  VACP/MAS RMN).

Usando os dados obtidos por  $^{13}\text{C}$  VACP/MAS ressonância magnética nuclear (RMN) e análise estatística multivariada, Novotny et al. (2007) verificaram que os AH de Terras Pretas contém carbono em estruturas que são características de materiais de origem pirogênica. Isso significa que os ácidos húmicos de Terras Pretas, de fato, herdaram parte da sua estrutura do material pirogênico, ou seja, do carvão vegetal, que foi incorporado, acumulado e transformado no solo durante longo período de tempo, contribuindo, assim, para a melhoria das propriedades químicas e físicas do solo, e, conseqüentemente, para a formação de solos mais férteis e de maior potencial produtivo.

## Considerações Finais

A matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia tem um papel chave em relação às suas propriedades e funções sobre diversos processos que compõem o sistema solo-planta. Em razão de sua elevada concentração, e principalmente devido às suas distintas propriedades físico-químicas, as Terras Pretas de Índio têm propriedades de fertilidade que, em ambientes tropicais úmidos, são únicas, por conferirem aos solos maior potencial de uso agrícola.

As Terras Pretas são ricas em matéria orgânica humificada, recalcitrante e, ao mesmo tempo, de elevada reatividade, possibilitando, assim, a existência de um ambiente favorável às reações de troca catiônica, com colóides inorgânicos e orgânicos do solo, e de complexação de cátions metálicos, entre outras. Por possuir matéria orgânica mais estável do que a matéria orgânica de solos não antrópicos, nas Terras Pretas de Índio, predominam os processos que favorecem a acumulação de carbono. Entretanto, é ainda desconhecido o efeito direto do carvão e das frações da matéria orgânica que herdaram algumas propriedades do carvão nos processos biológicos de acumulação de carbono no solo. São também desconhecidos os mecanismos de ação do carbono pirogênico sobre os processos do solo e sobre o crescimento as plantas.

As Terras Pretas, devido às suas propriedades favoráveis ao uso agrícola, são, em muitos casos, utilizadas pelas comunidades locais. A promoção do uso agrícola das Terras Pretas, sendo elas patrimônio histórico do Brasil (IPHAN, 1988), não é desejável. Entretanto, pela investigação científica, importantes informações podem ser obtidas sobre o funcionamento desses solos, que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de sistemas sustentáveis de manejo da fertilidade de Terras Pretas já sob uso agrícola, e para o desenvolvimento de novos sistemas de manejo dos solos tropicais, em benefício, principalmente, dos pequenos agricultores e comunidades locais na Amazônia.