

# Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta)

Tony Jarbas Ferreira CUNHA<sup>1</sup>; Beata Eموke MADARI<sup>2</sup>; Vinicius de Melo BENITES<sup>3</sup>; Luciano Pasqualoto CANELLAS<sup>4</sup>; Etelvino Henrique NOVOTNY<sup>3</sup>; Rondinele de Oliveira MOUTTA<sup>3</sup>; Patrick Marques TROMPOWSKY<sup>5</sup>; Gabriel de Araújo SANTOS<sup>6</sup>

## RESUMO

Os solos da Amazônia que possuem horizonte A antrópico (Au) apresentam elevada fertilidade natural geralmente atribuída ao teor elevado de matéria orgânica e à sua elevada reatividade. Neste estudo foram quantificadas as substâncias húmicas e caracterizados os ácidos húmicos (AH) extraídos da camada 0-20 cm de solos com horizonte Au do estado do Amazonas (Terra Preta de Índio) sob floresta e cultivo agrícola. Também foram investigadas amostras de solos adjacentes sem o horizonte antrópico. A caracterização dos AH foi realizada através de análise termogravimétrica, análise da composição elementar e quantificação dos grupos funcionais (total, carboxílico e fenólico). Os horizontes A de solos antropogênicos apresentaram maior teor de carbono total, comparados aos de solos adjacentes. Entre as frações húmicas, a mais abundante foi a humina. A fração de ácidos húmicos (AH) foi a dominante das frações alcalino-solúveis nos solos estudados. Os AH dos solos antropogênicos tanto sob floresta como sob cultivo agrícola apresentaram maior grau de humificação quando comparados aos AH dos solos sem o horizonte Au. O cultivo agrícola também teve efeito na estabilidade e reatividade dos AH nos solos antropogênicos.

## PALAVRAS-CHAVE

Solos antropogênicos, Amazônia, termogravimetria, composição elementar, acidez.

## *Chemical fractionation of organic matter and humic acid characteristic in anthropogenic dark earth soils of brazilian amazonic region*

## ABSTRACT

*Amazonian dark earth soils that have anthropogenic A horizon (Au) present high natural fertility usually attributed to their high organic matter content and to their higher reactivity. In this study humic substances were quantified and the humic acids (HA) extracted from the 0-20 cm layer of Amazonian dark earth soils (Terra Preta do Índio) under forest and agricultural use were characterized. Adjacent soils with no Au horizon were also investigated. The HA were characterized through the thermogravimetric analysis, elemental composition analysis and characterization of functional groups (total, carboxylic, and phenolic). The A horizon of the anthropogenic soils presented higher total carbon level compared to adjacent soils. Among the humic fractions, the humin was the most abundant. The humic acid fraction (HA) was the dominant among the alkaline soluble fractions. The humic acids of the anthropogenic soils, both under forest and cultivation, showed higher humification degree compared to the non-anthropogenic soils. The agricultural cultivation affected the humic acids stability and reactivity in the anthropogenic soils.*

## KEY-WORDS

*Amazonian dark earth soils, thermogravimetry, elemental composition, acidity.*

<sup>1</sup> Embrapa Semi-Árido, CEP 56302-970, BR 428, Km 152, Cx. Postal 23, Petrolina-PE, Brasil. e-mail: tony@cpatsa.embrapa.br

<sup>2</sup> Embrapa CNPAF, Rodovia Goiânia-Nova Veneza, Km 12, Cx. Postal 179. e-mail: madari@cnpaf.embrapa.br

<sup>3</sup> Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, Rio de Janeiro-RJ. e-mail: vinicius@cnps.embrapa.br, etelvino@cnps.embrapa.br

<sup>4</sup> Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, CEP 28013-000, Campos dos Goytacazes-RJ. e-mail: canellas@uenf.br

<sup>5</sup> Universidade Federal de Viçosa-UFV, CEP 36571-000, Viçosa-MG. patrick.marques@globo.com

<sup>6</sup> Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-UFRRJ, BR465, KM 47, Seropédica-RJ. e-mail: gasantos@ufrj.br

## INTRODUÇÃO

A maior parte dos solos agricultáveis na Região Amazônica é de reação ácida, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e baixa fertilidade. O solo é, portanto, um fator limitante para a produtividade e sustentabilidade de sistemas de produção agrícola. Nesta mesma região, ocorrem solos com horizonte A antrópico (Au) de coloração escura, popularmente denominados “Terra Preta de Índio” (TPI) ou terra preta arqueológica (EMBRAPA, 1999; Cunha, 2005). Estes solos geralmente apresentam alta fertilidade, com elevados teores de P, Ca, Mg, Zn, Mn, e com teor elevado de matéria orgânica estável (Kern & Kämpf, 1989). Várias hipóteses foram aventadas sobre os processos de formação das TPI, mas a mais aceita atualmente diz que as TPI teriam sido formadas não intencionalmente pelo homem pré-colombiano (Woods & McCann, 2001).

O estudo da matéria orgânica em agroecossistemas brasileiros é um tema estratégico para que se alcance a sustentabilidade da agricultura em ecossistemas tropicais e de preservação ambiental. Todavia, no que concerne aos solos possuidores de horizonte A antrópico, muitas questões estão ainda por serem respondidas, principalmente quanto a sua origem, distribuição e características da sua matéria orgânica.

A elevada fertilidade e principalmente a sustentabilidade da fertilidade das TPI, pelo nosso conhecimento atual, é atribuída ao elevado nível de matéria orgânica e as suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, a elevada reatividade das frações húmicas. Uma proporção significativa, até 35-45%, do carbono orgânico nas TPI está na forma de carbono pirogênico comparado a 14% em solos circunvizinhos sem horizonte Au, e 48 a 59% deste encontra-se na fração leve da matéria orgânica do solo (Glaser *et al.*, 2000). A natureza do carbono pirogênico (particulada, livre, protegida e em complexos organo-minerais) indica o papel significativo na formação das propriedades físicas (estruturação, retenção de água etc.) destes solos, que afeta, positivamente, sua fertilidade.

A contribuição do carbono pirogênico à fertilidade e à sustentabilidade da fertilidade do solo é atribuída principalmente à sua composição e estrutura molecular que foi investigado por vários autores (Golchin *et al.*, 1997; Schmid *et al.*, 2002). Foi observado que a proporção de carbono na matéria orgânica das TPI foi elevada em estruturas aromáticas, comparado com latossolos. Ao mesmo tempo, a proporção dos grupos carboxílicos nas TPI não foi diminuída comparada com latossolos, indicando que o carbono das Terras Pretas tem características de substâncias orgânicas mais estáveis e ao mesmo tempo reativas (Zech *et al.*, 1990).

A fertilidade dos solos geralmente é fortemente relacionada às características moleculares da fração alcalino solúvel do carbono orgânico, as substâncias húmicas (SH). Esta fração, ao mesmo tempo é dinâmica, refletindo mudanças no uso do solo, e também

é uma das frações responsáveis pela acumulação da matéria orgânica no solo. Em relação à TPI existem poucos estudos sobre a caracterização molecular das substâncias húmicas (Zech *et al.*, 1990; Lima, 2001). Uma questão aberta é se o elevado teor de carbono pirogênico afeta as propriedades das SH de maneira que através disso possa afetar a fertilidade das TPI. O efeito do uso agrícola das TPI nas propriedades da fração humificada da matéria orgânica é também desconhecido.

O objetivo deste trabalho foi quantificar as substâncias húmicas e estudar as características de estabilidade e reatividade dos ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico (Au) de diversas regiões do Estado do Amazonas e observar o efeito de uso agrícola sobre estas propriedades. Foram determinadas a sua composição elementar, comportamento termogravimétrico e grupamentos funcionais.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionadas áreas de ocorrência de solos antropogênicos (latossolo amarelo coeso antrópico) nas regiões de Humaitá, Lábrea, Apuí, Novo Aripuanã, Manicoré e Manaus, no estado do Amazonas (Fig. 1). Nestes solos foram realizadas amostragens na profundidade de 0-20 cm coletando-se doze subamostras para composição da amostra completa (Lemos & Santos, 1996). As mesmas foram misturadas, secas ao ar e passadas em peneira de dois milímetros. As áreas de estudo foram selecionadas em função dos diferentes usos, abrangendo áreas sob floresta e áreas cultivadas. Também foram selecionados solos sob cobertura de floresta e adjacentes a algumas manchas de solos antropogênicos, para fins de comparação. As amostras foram agrupadas como SAF: Solos antropogênicos sob floresta (n = 06), SAC: solos antropogênicos sob cultivo agrícola (n = 12), e SNAF: solos não antropogênicos sob floresta (n = 04) (Tabela 01). As diferenças entre médias dos grupos foram analisadas pelo teste de Tukey a 5%.



Figura 1 - Localização dos municípios estudados.

## QUANTIFICAÇÃO DO CARBONO TOTAL E DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

O teor de carbono total do solo foi determinado via combustão a 925 °C usando analisador elementar Perkin Elmer CHN/O Analyser 2400 Series II. O fracionamento químico quantitativo das substâncias húmicas (SH) foi realizado segundo Benites *et al.* (2003), com três repetições, sendo obtidas as frações huminas (H), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), conforme segue: amostras de solo foram tratadas com NaOH 0,1 mol.l<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>, agitadas manualmente e deixadas em repouso por 24 h. Após esta etapa, as mesmas forma centrifugadas a 5.000 g por 30 minutos. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. O pH do extrato alcalino foi ajustado para 1,0 pela adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e deixado para decantar durante 18 h. O material acidificado foi filtrado e teve o volume aferido para 50 ml com água destilada (fração de ácidos fúlvicos). Sobre o precipitado foram adicionados NaOH 0,1 mol.l<sup>-1</sup> até a lavagem completa do filtro e foram aferidos o volume para 50 ml usando água destilada (fração ácidos húmicos). O material restante nos tubos de centrifuga foi considerado como a fração humina. A determinação quantitativa de carbono nos extratos das frações ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina foram feitas através da oxidação do C com dicromato de potássio e titulação do excesso,

com sulfato ferroso amoniacal de acordo com Yeomans & Bremner (1988). Dos teores de cada fração de SH foi calculada a relação AH/AF e a relação entre as frações no extrato alcalino (AF + AH = EA) e humina (H), obtendo-se a relação EA/H (Benites *et al.*, 2003).

## EXTRAÇÃO, FRACIONAMENTO E PURIFICAÇÃO DOS AH PARA FINS ANALÍTICOS

A extração e o fracionamento das SH para obtenção dos AH, bem como sua purificação, foram realizados conforme método da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), cujo protocolo metodológico encontra-se descrito em Swift (1996). Houve uma modificação em relação ao protocolo da IHSS, onde houve o pré-tratamento da amostra de solo com uma solução de HCl 1 mol.l<sup>-1</sup>, o pH foi ajustado entre 1 e 2 para remoção de metais adsorvidos e a utilização do K<sup>+</sup> para remoção dos sólidos em suspensão (Machado, 1999). As amostras purificadas foram lavadas com 200 ml de HCl 0,01 mol.l<sup>-1</sup>, centrifugadas a 5.000 g e transferidas para sacolas de celofane de aproximadamente 100 ml, dializadas e liofilizadas.

## ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE CINZAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS

As curvas de termodecomposição das amostras de AH foram obtidas em um analisador termogravimétrico TGA-50 SHIMADZU utilizando-se 3,3 ± 0,1 mg de amostras em ambiente estático ao ar conforme Benites *et al.* (2005). O peso inicial foi estabilizado a 30 °C e a curva de aquecimento foi de 5 °C.min<sup>-1</sup> até 105 °C com um tempo de espera de 10 min, seguido de aquecimento a 5 °C min<sup>-1</sup> até 650 °C, ou até 600 °C, quando detectado o final da queima pela estabilização do peso do resíduo. O processo consumiu em média 2 horas e 30 minutos por amostra, além de 30 minutos adicionais para o resfriamento do aparelho. A perda de peso até 105 °C, incluído o tempo de espera de dez minutos, foi considerada como umidade da amostra. O resíduo ao final da queima foi considerado como igual ao teor de cinzas. O índice termogravimétrico (ITG) foi calculado pela razão entre a perda de peso por ignição (PPI) no segundo evento (350-650°C) e a perda de peso por ignição (PPI) no primeiro evento (105-350 °C), conforme procedimento descrito em Benites *et al.* (2005).

## ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DOS ÁCIDOS HÚMICOS

A composição elementar dos AH foi determinada via combustão a 925 °C em analisador elementar Perkin Elmer CHN/O Analyser 2400 Series II. Os valores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram corrigidos para base seca e livre de cinzas, utilizando-se as informações obtidas pelos dados da análise termogravimétrica. O teor de oxigênio (O) foi determinado por diferença a partir dos dados corrigidos. Também foram calculadas as razões atômicas: H/C, C/N, O/C e O/H.

**Tabela 1** - Local de amostragem, solo correspondente e agrupamento para análise estatística.

Amostra	Solo	Uso	Grupo	Localização
01	Antropogênico	Floresta	SAF	Humaitá
02	Antropogênico	Floresta	SAF	Novo Aripuanã
03	Antropogênico	Floresta	SAF	Apuí
04	Antropogênico	Floresta	SAF	Apuí
06	Antropogênico	Floresta	SAF	Irlanduba
07	Antropogênico	Floresta	SAF	Rio Preto da Eva
10	Antropogênico	Cultivado	SAC	Humaitá
11	Antropogênico	Cultivado	SAC	Novo Aripuanã
13	Antropogênico	Cultivado	SAC	Apuí
14	Antropogênico	Cultivado	SAC	Rio Preto da Eva
15	Antropogênico	Cultivado	SAC	Rio Preto da Eva
16	Antropogênico	Cultivado	SAC	Novo Airão
17	Antropogênico	Cultivado	SAC	Rio Preto da Eva
18	Antropogênico	Cultivado	SAC	Rio Preto da Eva
19	Antropogênico	Cultivado	SAC	Irlanduba
20	Antropogênico	Cultivado	SAC	Irlanduba
21	Antropogênico	Cultivado	SAC	Novo Airão
22	Antropogênico	Cultivado	SAC	Açutuba
26	Não Antropogênico	Floresta	SNAF	Manicoré
27	Não Antropogênico	Floresta	SNAF	Humaitá
28	Não Antropogênico	Floresta	SNAF	Manicoré
29	Não Antropogênico	Floresta	SNAF	Humaitá

### ACIDEZ TOTAL, ACIDEZ CARBOXÍLICA (COOH) E ACIDEZ FENÓLICA (OH) DOS ÁCIDOS HÚMICOS

As diferentes formas de acidez foram determinadas conforme Schnitzer & Gupta (1965). A acidez total foi medida colocando-se de 50 a 100 mg de amostras de AH em frascos Kitasato, onde foram adicionados 20 ml de Ba(OH)<sub>2</sub> a 0,125 mol.l<sup>-1</sup>, preparado com água livre de CO<sub>2</sub> dissolvido. Simultaneamente, foi realizada uma prova em branco somente com 20 ml de Ba(OH)<sub>2</sub> 0,125 mol.l<sup>-1</sup>. O ar dos frascos foi deslocado pela passagem de N<sub>2</sub> e o sistema submetido à agitação por 24h em temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o resíduo lavado com água fervida livre de CO<sub>2</sub>. O filtrado foi titulado potenciométricamente até pH 8,4 com HCl 0,5 mol.l<sup>-1</sup>. A acidez carboxílica foi determinada colocando amostras de 50 a 100 mg de AH em frascos de Erlenmeyer de 125 ml, adicionando 40 ml de água sem CO<sub>2</sub> e 10 ml de Ca(OAc)<sub>2</sub> 1 mol.l<sup>-1</sup>. Simultaneamente, foi conduzida uma prova em branco somente com 40 ml de água livre de CO<sub>2</sub> e 10 ml de Ca(OAc)<sub>2</sub> 1 mol.l<sup>-1</sup>. O sistema foi submetido à agitação por 24h em temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o resíduo lavado com água livre de CO<sub>2</sub>. O filtrado foi titulado potenciométricamente até pH 9,8 com NaOH 0,1 mol.l<sup>-1</sup>. A acidez fenólica foi obtida por diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### QUANTIFICAÇÃO DO CARBONO TOTAL E FRACIONAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA HUMIFICADA.

Os resultados obtidos com o fracionamento da matéria orgânica humificada das amostras de solo estão apresentados na Tabela 2.

Foi possível observar diferenças significativas no teor de carbono total das amostras de solo dos grupos SAF e SAC quando comparados ao do grupo SNAF. Os valores observados neste estudo foram coerentes com observações realizadas em outros solos antropogênicos (Sombroek, 1966; Smith, 1980; Kern & Kämpf, 1989).

O conteúdo elevado de carbono nos solos antropogênicos, mesmo estando em ambiente favorável à decomposição e

lixiviação, pode ser atribuído à formação de complexos matéria orgânica-cálcio de alta estabilidade (teor médio de cálcio trocável nas TP foi de 7,4 cmol.kg<sup>-1</sup> (Cunha, 2005), ou ainda à própria composição da matéria orgânica rica em carbono pirogênico (carvão) adicionada ao solo pela atividade dos povos indígenas pré-colombianos (Glaser, 2000).

Nos solos com horizonte Au (SAF e SAC), independente do uso, foram observados valores relativos mais elevados para os AH em comparação com solos sem a presença deste horizonte. Além disso, a concentração dos AH, comparado com os AF, foi significativamente maior nos solos antropogênicos (AH/AF = 2,1 e 3,0 para os grupos SAF e SAC, respectivamente) do que nos solos não antropogênicos (AH/AF = 1,2). A fração H foi a humificada dominante em todas as amostras. Os teores em g.kg<sup>-1</sup> das frações húmicas obedeceram o mesmo comportamento da sua proporção relativa ao carbono total.

Estudando a composição das SH de solos antropogênicos da Amazônia, Lima (2001) também verificou que nestes solos houve uma predominância das frações mais estáveis (AH e H), com menor contribuição das frações mais solúveis e móveis (AF). O autor encontrou valores para a razão AH/AF da ordem de 14 no horizonte A de um Cambissolo Antrópico e da ordem de quatro em um Argissolo Antrópico. O predomínio da fração AH sobre a fração AF em solos antropogênicos, ao contrário do que se observa para os demais solos de terra firme e várzea da Amazônia, pode ser o resultado de intensa humificação e rápida mineralização de grandes quantidades de material orgânico rico em N, P e Ca incorporado ao solo (Zech *et al.*, 1990). Por outro lado, as condições bioclimáticas atuais como temperatura e precipitação elevadas, drenagem adequada e caráter eutrófico dos solos antropogênicos devem favorecer também o acúmulo de matéria orgânica mais estável à decomposição e, conseqüentemente, à manutenção de altas razões AH/AF. Foi observada menor razão AH/AF nos solos pertencentes ao grupo SNAF, que apresentam baixo conteúdo de bases trocáveis (Cunha, 2005), quando comparado aos grupos SAF e SAC (Tabela 2). A presença da fração AH tem sido relacionada a solos férteis, com alto conteúdo de bases trocáveis (Canellas *et al.*, 2003).

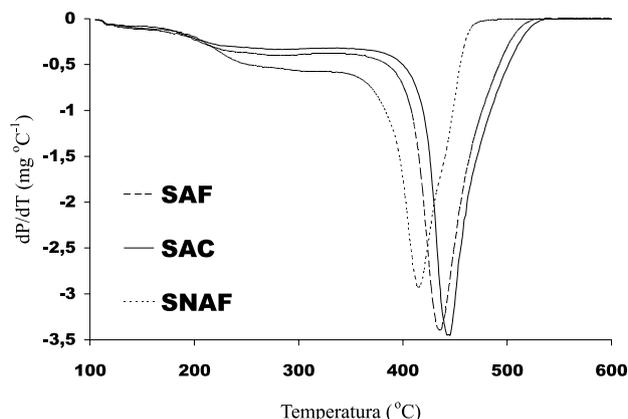
### ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas dos AH isolados de solos com horizonte Au (SAF e SAC) e de solos não antropogênicos (SNAF) estão apresentadas na Fig. 2. Os termogramas foram caracterizados por dois picos de oxidação exotérmica: o primeiro (105 e 350 °C) é atribuído à degradação térmica de estruturas menos estáveis, por exemplo, polissacarídeos, descarboxilação de grupos ácidos e desidratação de estruturas alifáticas hidroxiladas (Francioso *et al.*, 2003), e o segundo pico (350 e 650°C), à degradação de estruturas aromáticas e rompimento de ligações C-C (Provenzano & Senesi, 1999). Aspecto semelhante (bimodal) das curvas das primeiras derivadas de termogramas de AH foi também observado por (Benites *et al.*, 2005).

**Tabela 2** - Valores médios dos teores das frações das substâncias húmicas (SH), carbono total, teores relativos das SH ao carbono total, e as relações entre frações, agrupados por tipo uso e de solo.

Grupo	Carbono total	g kg <sup>-1</sup>			% -----			EA/H	EA/H
		AF	AH	H	AF	AH	H		
SAF	44,6a	6,3a	13,9a	20,1a	15a	31a	45a	2,1a	1,06a
SAC	44,7a	5,1a	14,6a	19,3a	11a	33a	43a	3,0a	1,08a
SNAF	37,9b	5,9a	7,1b	18,6a	16a	19b	49a	1,2b	0,72a

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey. AF: ácidos fúlvicos; AH: ácidos húmicos; H: huminas; EA: extrato alcalino = AF + AH; EA/H: (AF + AH)/H. SAC: solos antropogênicos sob floresta; SNAF: solos antropogênicos sob cultivo; SNAF: solos não antropogênicos sob floresta.



**Figura 2** - Curvas médias das primeiras derivadas dos termogramas dos ácidos húmicos representativos dos solos antropogênicos sob floresta (SAF), sob cultivo (SAC) e de solos não antropogênicos (SNAF).

Os AH apresentaram variações entre os diferentes grupos estudados, no que diz respeito ao percentual de perda de massa em cada evento. Na Tabela 3 estão apresentados os valores médios referentes aos dados da análise termogravimétrica nos diferentes grupos de AH. Os conteúdos médios de cinzas variaram de 2,4 a 8,0 %.

Entre os grupos SAF, SAC e SNAF foram observados que a perda de massa no primeiro evento foi maior para o grupo SNAF, sugerindo que os AH deste grupo são menos resistentes à degradação térmica, possivelmente, por apresentarem menor conteúdo de estruturas aromáticas policíclicas (Benites *et al.*, 2005) típicas de substâncias húmicas derivadas de carbono pirogênico (Kramer *et al.*, 2004), o que se confirma pelo menor índice termogravimétrico (ITG), observado para os AH deste grupo.

**Tabela 3** - Dados médios da análise termogravimétrica dos ácidos húmicos.

Grupo	Umidade %	PPI		ITG
		105-350°C	350-650°C	
SAF	4,75 b	22,37 b	64,90 a	3,0 b
SAC	7,01 a	21,09 b	69,49 a	3,3 a
SNAF	6,78 a	26,47 a	61,47 a	2,3 c

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey; PPI: perda de peso por ignição; ITG: índice termogravimétrico. solos antropogênicos sob floresta; SAC: solos antropogênicos sob cultivo; SNAF: solos não antropogênicos sob floresta.

**Tabela 4** - Composição elementar, razões atômicas e cinzas entre os grupos de ácidos húmicos.

Grupo	C	H	N	O	Razão atômica				Cinzas %
					H/C	O/C	O/H	C/N	
SAF	598,0b	44,0b	60,0b	298,0a	0,90b	0,40a	6,87a	11,70a	8,00a
SAC	627,0a	37,0c	59,0b	277,0b	0,70c	0,30b	7,70a	12,60a	2,40b
SNAF	596,0b	56,0a	80,0a	268,0b	1,10a	0,30b	4,76b	8,80b	5,30a

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey. solos antropogênicos sob floresta; SAC: solos antropogênicos sob cultivo; SNAF: solos não antropogênicos sob floresta.

O fato dos AH originados dos solos com horizonte Au apresentarem perda relativa de massa maior no segundo evento (maior ITG) em relação ao grupo SNAF, pode estar relacionado à maior proporção de grupamentos aromáticos altamente condensados presentes nestes AH (Kramer *et al.*, 2004). A alta resistência de AH à oxidação térmica, também foi observado por Benites *et al.* (2005), estudando AH extraídos de solos de campos de altitude. O autor atribuiu este comportamento à origem pirogênica e à ocorrência de núcleos aromáticos policíclicos nos mesmos.

#### COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

Os resultados da análise de composição elementar dos AH e as razões atômicas (H/C, O/C e C/N) calculadas estão apresentados na Tabela 4. As razões atômicas têm sido utilizadas indiretamente para descrever o grau de condensação, a fonte de matéria orgânica, as transformações diagenéticas, bem como as condições ambientais sob as quais elas foram formadas (Rice & MacCarthy, 1991), além de serem um indicador simples do comportamento químico das substâncias húmicas (Canellas *et al.*, 1999). A razão H/C é considerada como índice de aromaticidade (Stevenson, 1994). A razão atômica O/C permite estimar a abundância de oxigênio contido em grupos funcionais (Bravard & Righi, 1991). A relação C/N indica o grau de incorporação do N na estrutura das SH e o grau de humificação (Stevenson, 1994).

Os AH do grupo SNAF apresentaram maior razão H/C e menor relação C/N que os grupos SAF e SAC. Estes resultados sugerem, em concordância com os resultados da análise termogravimétrica, que os AH dos solos com horizonte Au contém, relativamente às outras partes (lábeis e alifáticas) na sua estrutura molecular, mais estruturas aromáticas. As estruturas mais lábeis, que foram mais abundantes no grupo SNAF, também foram as que contiveram o maior teor de N comparado com SAF e SAC, como sugerido pela razão C/N. Por outro lado, o grupo SAF contém mais O relativo ao C, o que sugere uma maior abundância de grupos funcionais ácidos, em relação ao grupo SNAF. Os resultados da análise elementar (razão H/C), junto com os da análise termogravimétrica (ITG) indicaram que os AH dos solos antropogênicos foram mais estáveis e apresentaram maior grau de humificação, em comparação com os AH dos solos sem horizonte Au. A razão H/C é considerada como índice de aromaticidade (Stevenson, 1994). Benites *et al.* (2005) utilizou o índice ITG para avaliar o grau de humificação de substâncias

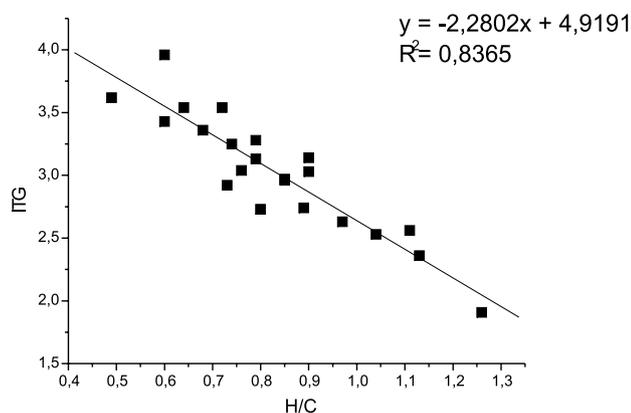
húmicos. Foi possível observar uma estreita correlação entre a razão H/C, considerada como índice de aromaticidade (Stevenson, 1994), e o ITG sugerido como índice de estabilidade por Benites *et al.* (2005) (Fig. 3). Quanto menor a razão atômica H/C, maior a resistência da amostra à termodegradação, indicando alta resistência de estruturas aromáticas a processos de oxidação.

Entre os AH dos solos com horizonte Au foi possível verificar que o cultivo diminuiu o teor de H e O relativo ao C (razões H/C e O/C foram menores para o SAC). De acordo com Stevenson (1994), quanto maior o estágio de humificação das SH, maior é o teor de C e menor o de H (razão H/C menor). Dessa forma, pode-se inferir que o cultivo dos solos antropogênicos favoreceu condições no solo que resultaram no aumento do grau de humificação dos AH. O aumento do grau de humificação com o cultivo também foi reportado por Bayer *et al.* (2002) e Pérez *et al.* (2004). O maior teor de C e o menor conteúdo de O nos AH do grupo SAC, em comparação ao SAF (razão O/C menor para SAC), corrobora e pode explicar a maior resistência à termodegradação dos AH extraídos dos solos antropogênicos sob cultivo (SAC) (Tabela 3).

A relação C/N indica o grau de incorporação do N na estrutura de SH e o grau de humificação. Uma alta relação C/N indica baixa incorporação de N e baixo grau de humificação. A relação C/N nos grupos SAF e SAC encontram-se dentro da faixa que indica estabilidade biológica (10 – 12), (Stevenson, 1994). Isso sugere pequena mineralização secundária da matéria orgânica destes solos (Rosell *et al.*, 1989). Por outro lado, nos AH do grupo SNAF, o valor desta relação encontra-se abaixo da faixa sugerida para estabilidade biológica, indicando que neste grupo o processo de mineralização secundária é maior, evidenciando a baixa resistência destes AH a este processo.

#### ACIDEZ TOTAL, CARBOXÍLICA E FENÓLICA

Dentre os grupamentos funcionais estudados observou-se uma maior quantidade de grupamentos carboxílicos, em relação



**Figura 3.** Correlação entre o índice termogravimétrico (ITG) e a razão atômica H/C dos ácidos húmicos.

a grupamentos fenólicos, em todos os grupos de AH com valores da razão COOH/OH variando entre 2,76 e 1,44. Comportamento semelhante tem sido reportado na literatura (Schnitzer & Khan, 1972). Isso, provavelmente, deve-se ao fato de que compostos fenólicos podem ser facilmente oxidados em ambientes aeróbios (Baldock *et al.*, 1997).

Não foi observada diferença significativa na acidez total dos AH dos grupos SAF e SNAF. No entanto, AH isolados do grupo SAC apresentaram maior quantidade de moles de H disponíveis para as reações de troca iônica em relação aos AH isolados dos solos dos outros grupos, ambos sob vegetação natural (floresta).

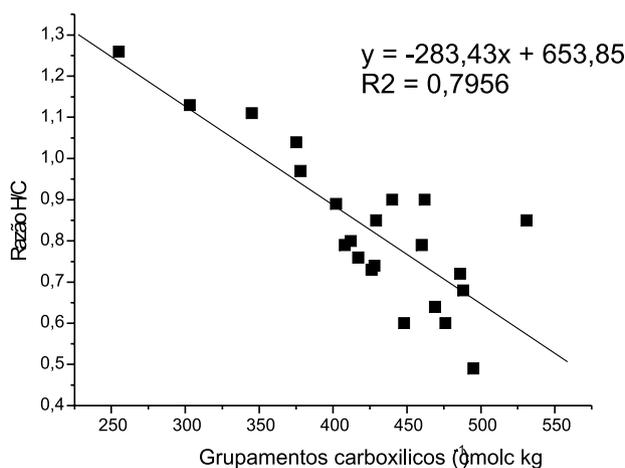
O conteúdo de grupos carboxílicos tem sido considerado como um índice válido de humificação (Rosell *et al.*, 1989). Observou-se que os AH originados dos solos antropogênicos (grupos SAF e SAC) apresentaram maior quantidade de grupos carboxílicos, em comparação ao grupo SNAF (Tabela 5).

Isto sugere maior grau de humificação dos AH dos grupos SAF e SAC, que é corroborado pelos resultados obtidos nas outras análises descritas neste trabalho. Também se observou que o aumento no grau de humificação (indicado pela diminuição da razão H/C) foi acompanhado pelo aumento da acidez total e carboxílica (Fig. 4).

**Tabela 5** - Grupos funcionais (cmol<sub>c</sub>.kg<sup>-1</sup>) contendo oxigênio nos ácidos húmicos.

Grupos	Acidez Total	Acidez Carboxílica (COOH)	Acidez Fenólica (OH)
SAF	612 b	435 a	177 a
SAC	712 a	454 a	258 a
SNAF	575 b	320 b	256 a

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem significativamente a 5% pelo teste de Tukey. solos antropogênicos sob floresta; SAC: solos antropogênicos sob cultivo; SNAF: solos não antropogênicos sob floresta.



**Figura 4** - Correlação entre a razão atômica H/C e a quantidade de grupos carboxílicos dos ácidos húmicos.

Em resumo, os AH pertencentes aos grupos SAF e SAC são potencialmente mais reativos, o que favorece as reações de troca iônica, reações com colóides minerais do solo, reações de complexão com cátions metálicos e maior contribuição às reações dos ciclos biogeoquímicos.

## CONCLUSÕES

Os horizontes A de solos antropogênicos da Amazônia apresentaram maior teor de carbono total, comparados aos de solos adjacentes não antropogênicos que não apresentaram horizonte A antrópico. Entre as frações húmicas, a mais abundante é a humina. A fração de ácidos húmicos (AH) foi a dominante nas frações alcalino-solúveis nos solos estudados.

As principais diferenças entre os AH dos solos antropogênicos (SAF e SAC), em relação aos solos não antropogênicos (SNAF) foram em grau de humificação dos AH, estando os AH, pertencentes aos grupos SAF e SAC, num estágio mais avançado de humificação. O maior grau de humificação dos AH de solos antropogênicos foi devido à maior concentração de estruturas estáveis (aromáticas) e reativas (grupos carboxílicos).

Diferenças foram detectadas também nas características de estabilidade e reatividade dos AH dos solos antropogênicos sob floresta (SAF) e cultivo (SAC). Pela análise termogravimétrica e razão H/C, os AH do grupo SAC mostraram mais estabilidade estrutural que pode ser devido à preservação seletiva de núcleos aromáticos. Os AH do grupo SAC também mostraram maior reatividade (acidez total) do que os pertencentes ao grupo SAF, possivelmente, devido ao ambiente mais favorável à formação ou preservação de grupos funcionais ácidos nos solos SAC.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à EMBRAPA Solos, à EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, à Universidade Estadual do Norte Fluminense e à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo apoio ao estudo.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

Baldock, J. A.; Oades, J.M.; Nelson, P.M.; Skene, T.M.; Golchin, A.; Clarke, P. 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Australian Journal of Soil Research*, 35: 1061-1083.

Bayer, C.; Mielniczuk, J.; Martin-Neto, L.; Ernani, P.R. 2002. Stocks and humification degree of organic matter fractions as affected by no-tillage on a subtropical soil. *Plant and Soil*, 238: 133-140.

Benites, V.M.; Madari, B.; Machado, P.L.O.A. 2003. *Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo*. Comunicado Técnico 16, EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 7pp.

Benites, V.M.; Sá, E.; Schaefer, C.E.; Novotny, E.H.; Reis, E.; Ker, J.K. 2005. Properties of black soil humic acids from high altitude rock complexes in Brazil. *Geoderma*, 127: 104-113.

Bravard, S.; Righi, D. 1991. Characterization of fulvic and humic acids from the Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. *Geoderma*, 48: 151-162.

Canellas, L.P.; Santos, G.A.; Aamaral-Sobrinho, N.M.B. 1999. Reações da matéria orgânica. In: Santos, G.A.; Camargo, F.A.O. (Eds). *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Gênese, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. p. 69-90.

Canellas, L.P.; Velloso, A.C.X.; Marciano, C.R.; Ramalho, J.F.G.P.; Rumjanek, V.M.; Resende, C. E.; Santos, G.A. 2003. Propriedades químicas de um Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27: 935-944.

Cunha, T.J.F. 2005. *Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta do Índio)*. Tese de Doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro. 139pp.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1999. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. EMBRAPA - Serviço de Produção de Informação, (EMBRAPA-CNPq. Documentos, 5), Brasília, Distrito Federal. 412pp.

Francioso, O.; Ciavatta, C.; Montecchio, D.; Tugnoli, V.; Sánchez-Cortés, S.; Gessa, C. 2003. Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters,  $^1\text{H-NMR}$  and DTA analyses. *Bioresource Technology*, 88: 189-195.

Glaser, B.; Balashov, E.; Haumaier, L.; Guggenberger, G.; Zech, W. 2000. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry*, 31(7-8): 669-678.

Golchin, A.; Clarke, P.; Baldock, J.A.; Hogashi, T.; Skejmetad, J.O.; Oades, J.M. 1997. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter in a volcanic ash soil as shown by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy: I whole soil and humic acid fraction. *Geoderma*, 76: 155-174.

Kern, D.C.; Kämpf, N. 1989. Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná - Pará. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 13: 219-225.

Kramer, R.W.; Kujawinski, E.B.; Hatcher, P.G. 2004. Identification of Black Carbon Derived Structures in a Volcanic Ash Soil Humic Acid by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Enviro. Sci. Tech*, 38: 3387-3395.

Lemos, R.C.; Santos, R.D. 1996. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, São Paulo. 84pp.

Lima, H.N. 2001. *Gênese, química e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. 176pp.

Machado, P.L.O.A. 1999. *Método para a extração de substâncias húmicas de solo: ácido húmico e ácido fúlvico*. Comunicado Técnico 1, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 4pp.

Pérez, M.G.; Martin-Neto, L.; Saab, S.C.; Novotny, E.H.; Milori, D.B.P.; Bagnato, V.S.; Colnago, L.A.; Melo, W.J.; Knicker, H. 2004. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol

- under different tillage systems by EPR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy, *Geoderma*, 118: 181-190.
- Provenzano, M.R.; Senesi, N. 1999. Thermal properties of standard and reference humic substances by differential scanning calorimetry. *Journal of Anal. Colorimetry*, 57: 517-526.
- Rice, J.A.; MacCarthy, P. 1991. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*, 17: 635-648.
- Rossel, R.A.; Andriulo, A.E.; Schnitzer, M.; Crespo, M.B.; Migliarina, A.M. 1989. Humic acids properties of an Argiudoll soil under two tillage systems. *The Science of the Total Environment*, 81/82: 391-400.
- Schmid, E.M.; Skjemstad, J.O.; Glaser, B.; Knicker, H.; Kögel-Knabner. 2002. Detection of charred organic matter in soils from a Neolithic settlement in Southern Bavaria, Germany. *Geoderma*, 107(1/2): 71-91.
- Schnitzer, M.; Gupta, U.C. 1965. Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Science Society of America Proceedings*, 27: 274-277.
- Schnitzer, M.; Khan, S.U. 1972. *Humic substances in the environment*. Marcel Decker, New York, USA. 220pp.
- Smith, N.J.H. 1980. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. *Annals of The Association of American Geographers*, 70: 553-566.
- Sombroek, W. G. 1966. *Amazon soils. A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region*. Wageningen: Centre for Agricultural Publication and Documentation. 292pp.
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2. ed. John Willey, New York, USA. 496pp.
- Swift, R.S. 1996. *Organic matter characterization*. In: Sparks, D.L.; Page, A.L.; Helmke, P.A.; Loeppert, R.H.; Soltanpour, P.N.; Tabatabai, M.A.; Johnston, C.T.; Sumner, M.E. (Eds.) *Methods of soil analysis: chemical methods. Vol. 3*. Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, Madison. (SSSA. Book Series, 5). p. 1011-1020.
- Woods, W.I.; McCann, J.M. 2001. *El origen y persistencia de las tierras negras de la Amazonía*. In: Hiraoka, M.; Mora, S. (Eds.) *Desarrollo Sostenible en la Amazonía*, Abya Ayala, Quito, Ecuador. p. 23-30.
- Yoemans, J.C.; Bremner, J.M. 1988. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 19(13): 1467-1476.
- Zech, W.; Haumaier, L.; Hempfling, R. 1990. *Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use*. In: McCarthy, P.; Clapp, C.E.; Malcolm, R.L.; Blomm, P.R. (Eds.) *Humic substances in soil and crop sciences: selected Readings.*: ASA: SSSA, Madison, USA. p.187-201.

Recebido em 01/07/2005

Aceito em 01/12/2006