Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Matéria orgânica pirogênica e gênese das Terras Pretas de Índio no município de Iranduba - AM

Taís Almeida Santos

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba 2016 Taís Almeida Santos Engenheira Agrônoma

Matéria orgânica pirogênica e gênese das Terras Pretas de Índio no Município de Iranduba - AM

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador: Prof. Dr. **PABLO VIDAL TORRADO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP

Santos, Taís Almeida

Matéria orgânica pirogênica e gênese das Terras Pretas de Índio no Município de Iranduba - AM / Taís Almeida Santos. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016. 75 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Terra Preta de Índio 2. Matéria orgânica 3. Pirólise I. Título

CDD 631.44 S237m

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Aos meus avós maternos, Orlando e Isabel (in memorian);

Aos meus avós paternos, João e Angelina;

Com todo amor, dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo fôlego da vida e por me manter forte para chegar até aqui.

Aos meus pais Oceano e Elisângela, por todo apoio, amor e estímulo de sempre.

A minha Irmã e amiga por todo amor, carinho e os momentos divertidos, Laís, obrigada.

A minha família como um todo, por todo apoio e incentivo, o meu muito obrigado.

Ao meu orientador Pablo Vidal pela oportunidade e toda experiência vivenciada.

Ao companheiro da minha vida por toda paciência e amor, Wéliton, obrigada.

A Escola de Agricultura Luiz de Queiroz, ao Departamento de Ciência do Solo por viabilizar a realização do trabalho, no uso das instalações laboratoriais e o auxilio dos técnicos, representados aqui por, Leandro e Luiz Silva.

Aos meus amigos 'loucos' (sem vocês eu não teria conseguido) com que compartilhei diariamente os momentos de riso e de choro, Rodrigo, Marina, Lucas, Gabriel; assim como todos os companheiros da 'salinha' Josi, Mariane, Pedro, Danilo e; os amigos do departamento Renata, Gabriel Nuto, Danilo Romero, Arnaldo, obrigada pelos agradáveis momentos e as 'pedopizzas'.

Aos meus eternos pais acadêmicos Tâmara e João, por toda ajuda e incentivo de sempre.

À Judith pelas valiosas discussões para o melhor desenvolvimento do trabalho, muito obrigado.

Aos professores do programa de pós-graduação em solos e nutrição de plantas por toda dedicação da transmissão de seus conhecimentos, obrigada.

À todos que de alguma maneira contribuíram para realização deste trabalho e para me ajudar psicologicamente a permanecer sã, muito, mas muito obrigada mesmo.

SUMÁRIO

RESUMO	. 9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Características das TPIs	14
1.2 Origem das TPI	15
1.3 Ocorrência	15
1.4 Composição da MO das TPI	16
1.5 A técnica de Pirólise-GC/MS	18
1.6 Questões de investigação e abordagem metodológica	20
2 METODOLOGIA	23
2.1 Características gerais da área de estudo	23
2.2 Amostragem	24
2.3 Análises Laboratoriais	25
2.3.2 Extração da MOS	25
2.3.2.1 Fracionamento Densimétrico	26
2.3.2.2 Fracionamento químico da MOS	27
2.3.3 Carbono e Nitrogênio total (Ct e Nt)	27
2.3.4 Pirólise-CG/EM	28
2.4 Análise estatística	28
2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1 Origem dos produtos de pirólise	32
3.2 Química geral das frações da MOS	41
3.3 FLL e FLO	46
3.4 Extratos	50
3.5 Resíduos	55
4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
REFERÊNCIAS	61
ANEXO	59

RESUMO

Matéria orgânica pirogênica e gênese das Terras Pretas de Índio no Município de Iranduba - AM

Solos com horizonte A escurecido, com presença de artefatos humanos como cerâmicas, ossos e/ou conchas, alta saturação por bases, carbono orgânico e carvões são denominados comumente de Terras Pretas de Índio (TPI), de ampla ocorrência na região Amazônica. Tais características tornam estes solos muito favoráveis para o cultivo agrícola, sobretudo pelo elevado conteúdo de matéria orgânica do solo (MOS). No entanto, dentre as questões ainda não desvendadas quanto à gênese destes solos, está a natureza e mecanismos de retenção desta matéria orgânica nas TPI. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi elucidar a natureza química da MOS em solos com horizonte A antrópico e em solos de referência (sem horizonte A antrópico). Para isso, dois perfis de TPI e um perfil de referência foram selecionados na área do Campo Experimental do Caldeirão no município de Iranduba - AM. Amostras de todos os horizontes foram coletadas e submetidas ao fracionamento físico e químico da matéria orgânica, gerando as frações: i) (FLL); ii) Leve oclusa (FLO); iii) extraível com NaOH (EX) iv) Resíduo (RES). Todas elas foram caracterizadas por meio da pirólise CG/EM. A FLL e EX estão presentes em quantidades maiores nas TPI, devido, respectivamente, ao maior imput de mateiral fresco promovido intencionalmente pelo homem nestas áreas e à maior humificação deste material. Por outro lado a FLO foi maior no perfil de referência. A FLL possui alta expressão da liteira, sendo constituída, sobretudo por materiais vegetais e carvões. A FLO teve alta variabilidade composicional, no entanto de modo geral possui semelhanca com a FLL, mas é menos enriquecida em derviados do BC (compostos poliaromáticos) e maior quantidade de material vegetal fresco (ligninas). No entanto, esta fração contribui muito pouco para o carbono total do solo. Entre os diferentes perfis, a principal diferenciação ocorreu na FLL, que possuiu menos levoglucosan e mais poliaromáticos nos perfis antrópicos, o que mostra, portanto, condições mais avançadas de mineralização e enriquecimento relativo em BC. No entanto, no geral há maior abundância de compostos aromáticos nos perfis de TPI, demonstrando maior contribuição de BC. A fração do resíduo mostrou, grande contribuição de compostos alifáticos. No entanto quando compara-se os diferentes perfis, as TPI são enriquecidas com compostos poliaromáticos, reforçando novamente a contribuição do BC. Não foi possível, com os métodos de extração e fracionamento utilizados, afirmar se os produtos derivados do BC nesta fração estão realmente ligados a fração mineral ou estão presentes no RES por serem insolúveis em alcalino. Nesse sentido, conclui-se que há uma grande contribuição do BC para a estabilização (pelo mecanismo da recalcitrância química) da MO nos perfis de TPI nas diferentes frações e, além disso, verificou-se também nestes perfis estágios mais avançados de decomposição, concordando com o fato de que nas TPI há um maior grau de humificação da MO.

Palavras-chave: Terra Preta de Índio; Matéria orgânica; Pirólise

ABSTRACT

Pyrogenic organic matter and Amazon Dark Earth genesis in the county of Iranduba, Amazon State, Brazil

The Anthrosols known as Amazon Dark Earths (ADE) are peculiar soils found in Amazonian Forest, presenting dark coloured A horizons that combine the following features: presence of human artefacts, bones and shells; high levels of organic carbon and coal; and a high base saturation index. Such characteristics are an advantage for agriculture practices, even in the current days. However, their genesis mechanisms are still poorly understood, especially the processes related to organic matter fixation. This contribution aims to elucidate the chemical nature of soil organic matter (SOM) in some Anthrosols and reference soils (without Anthropic A horizons), comparing two pedons with the referred characteristics in the county of Iranduba (Amazon State, Brazil). Soil samples were physically and chemically fractioned, into the following groups: i) FLL, ii) light occluded (FLO), iii) NaOH extractable (EX); iv) residual (RES). SOM samples were chemically characterized using the CG/EM pyrolysis technique. The FLL and EX fractions are more common in IDA soil samples due to the high inputs of fresh plant materials intentionally introduced by human groups in the past, and to the high degree of humification. The FLO fraction was higher in the reference soil samples (without Anthropic A horizons). The FLL fraction was more expressive in the litter samples, consisting of plant materials and coal. The FLO fraction presented a high compositional variability but similar to FLL fraction, less enriched in polyaromatic compounds (BC) and fresh plant materials (lignin). Nevertheless, this fraction represents a minor contribution to total organic carbon of soils. Within the different pedons, the main difference was observed in the FLL fraction, less enriched in levoglucosan and polyaromatic compounds in the Anthrosols. It suggests a rapid mineralization of organic matter and high contribution of BC compounds in these soils. In general, the BC compounds are a major control in Anthrosols. The residual fraction shows high levels of aliphatic compounds. However, in the Anthrosols the BC compounds maintain a high level. It was not possible to determine whether the BC bearing compounds are bound to the mineral fraction or belong to RES fraction (low solubility in high pH values). The BC compounds must contribute significantly to SOM stabilization in the different fractions of Anthrosols pedons (chemical recalcitrance mechanism). Moreover, decomposition degree of SOM is higher in the Anthrosols, in agreement to the high degree of humification.

Keywords: Amazon Dark Earths; Organic matter; Pyrolisis

1 INTRODUÇÃO

O solo é um corpo tridimensional aberto (influenciado por adições, transformações, translocações e remoções), sendo resultado da influência dos cinco fatores de formação (material de origem, clima, relevo, organismos e tempo). Diante destes fatores acrescentamos a atuação do homem, fator antropogênico, na degradação, transformação e construção do solo. Em meio a grande área da Amazônia, onde há o predomínio de solos de terra firme e geralmente de baixa fertilidade, existem amplas áreas com um solo de cor escura, uma maior reserva de nutrientes e com o horizonte A antrópico que representa um importante registro da ocupação humana e do uso dos solos da Amazônia no período pré-colombiano. A baixa capacidade de retenção de nutrientes dos solos da Amazônia brasileira resulta da combinação de elevadas temperaturas e um regime de umidade que favorece a decomposição da matéria orgânica e o intemperismo de minerais primários (SOMBRÖEK et al., 1966). Em meio a essa extensão de solos pobres e intemperizados ocorrem horizontes de solos enriquecidos em Ca, Mg, P, Zn e Mn que são conhecidos regionalmente como Terra Preta de Índio (TPI) ou Terra Preta (SOMBRÖEK, 1966; KÄMPF; KERN, 2005; TEIXEIRA et al., 2010).

Entre a dinâmica desses solos, pouco se sabe a respeito da gênese da matéria orgânica (MO) e sua dinâmica na formação destes solos. Estudos realizados com as TPIs tem sido desenvolvidos a fim de caracterizá-lo, porém, existe uma carência na caracterização à nível molecular e suas relações com a formação destes solos. Alguns estudos já mostraram que a estabilidade da MO da TPI é caracterizada pela presença de muitos compostos aromáticos (*Black Carbon*), e material carbonizado como por exemplo, fuligem (NOVOTNY et al., 2009; GLASER, 2007).

Logo, o entendimento do comportamento estável e das interações com a fração mineral do solo, dessa MO, pode ajudar a elucidar dúvidas quanto a gênese destes solos. Assim, diante de tantas questões, a técnica da pirólise, surge como uma ferramenta que dá informações minuciosas, como a composição molecular da MO, que podem ajudar a entender a gênese da MO desses solos. Hipotetizando que a composição molecular da fração orgânica das TPI difere daquela do solo do entorno, no qual favorece o estabelecimento de processos pedogenéticos de forma mais expressiva ou somente ocorrentes nas TPI. O objetivo deste trabalho foi caracterizar diferentes compartimentos da MOS das TPI por meio de Pi-CG-EM afim de se elucidar os grupos orgânicos envolvidos nos processos de formação das TPIs.

1.1 Características das TPIs

As Terras Pretas de Índio (TPI), terras pretas arqueológicas ou apenas terras pretas correspondem a horizontes dos solos alterados pelo homem pré-histórico (KERN; KÄMPF, 1989). As áreas onde encontram-se esses solos, referem-se à antigas aldeias indígenas e são consideradas sítios arqueológicos (KÄMPF; KERN, 2005). Por constituírem um registro incontestável da ocupação pretérita na Amazônia, essas áreas apresentam potencial para revelar as estruturas da sociedade e as mudanças ocorridas nos períodos pré-históricos e pós-contato nas comunidades amazônicas (HECKENBERGER et al., 1999; NEVES et al., 2003) além de atuar como modelo para agricultura sustentável nos trópicos húmidos (GLASER, 2007; GLASER et al., 2001)

O nome destes horizontes de solos é atribuído à coloração escura (Terra Preta) dos horizontes superficiais, denominados A antrópico, no Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (SiBCS) (EMBRAPA, 2013). São formados ou modificados pelo uso continuo do solo pelo homem como lugar de residência ou de cultivos por períodos prolongados, em mistura ou não com material mineral, e contendo fragmentos de cerâmica e/ou artefatos líticos e/ou restos de ossos e/ou conchas (EMBRAPA, 2013).

TPIs são solos que quando comparado com os solos vizinhos possuem um acúmulo de material orgânico em profundidade (SOMBROEK, 1966; KÄMPF; KERN, 2005). Em geral possuem elevado conteúdo de P, Ca²⁺ e Mg²⁺, como resultado da adição e decomposição de materiais orgânicos, que estão associados às diferentes formas de uso dado às áreas, tais como, deposição de lixo orgânico, restos de comida, resíduos de peixes, caças, ossos, dejetos humanos, inclusive câmaras mortuárias, além de conchas e restos culturais agrícolas (SCHMIT; HECKENBERGER, 2009; KÄMPF; KERN, 2005; KERN et al., 2009). Estudos também tem verificado que algumas TPI contrastam mineralogicamente com os solos do entorno por apresentarem minerais neoformados por aquecimento ou liberados dos fragmentos cerâmicos (MACEDO, 2014; COSTA et al., 2004)

A matéria orgânica (MO) presente nesses solos possui um maior tempo de resiliência, sendo dispensada a utilização de insumos mesmo quando submetidos a anos de atividades agrícolas. Além disso, o conteúdo de elementos químicos parece não ser reduzido mesmo em condições de floresta tropical, com intensas precipitações, o que contrasta com a maioria dos solos muito intemperizados típicos presentes na região Amazônica (GLASER; BIRK, 2012).

Por essas razões, em dadas circunstâncias, a fertilidade destes solos é superior à grande maioria dos solos amazônicos (GLASER et al., 2001; LEHMANN et al., 2003; MOREIRA, 2007).

1.2 Origem das TPI

Dentre as hipóteses já estabelecidas para a formação da TPI, pode- se destacar i) deposição no solo de maneira não intencional de resíduos que faziam parte do dia-a-dia dos povos pré-históricos, ou seja, fruto do descarte doméstico e da queima da vegetação para abertura de novas áreas, modelo este denominado "*midden model*" (KERN et al., 2003); ii) acúmulo de material orgânico proveniente de resíduos do "lixo doméstico" quanto da queima da vegetação (SMITH, 1980; GLASER et al., 2000; SCHMIDT; HECKENBERGER, 2009) e, iii) limpeza de quintais e acúmulo de liteira e restos orgânicos que são queimados ou carbonizados – "*sweeping and charring*" (WINKLERPRINS, 2009).

Atualmente não há dúvidas sobre a origem das TPI. Evidências arqueológicas e de datação ¹⁴C mostraram que as TPI foram formadas pelos habitantes pré-colombianos, porém não se sabe como ocorreu essa modificação antrópica (HECKENBERGER, 1999). Independente da origem e da magnitude de tal modificação, dentro das teorias de formação das TPI destaca-se a atuação do fogo como responsável pela estabilidade e reatividade da MO, o qual era utilizado no preparo de alimentos, rituais religiosos, práticas de defesa, fertilização dos solos e atividades beligerantes (CUNHA et al., 2010; GLASER et al., 2001). Durante a incineração dos materiais e detritos orgânicos do solo pelos habitantes précolombianos, ocorreu um processo de combustão incompleta que resultou na produção de diversos compostos genericamente chamados de carbono pirogênico ou *"black carbon"* (CUNHA et al., 2005). A presença deste carbono pirogênico na TPI tem sido indicado como responsável pelo incremento e estabilidade da MO desses solos (MADARI et al., 2009). Entretanto, os reais efeitos da pirogênese na estabilidade da MO da TPI ainda não são entendidos (NOVOTNY et al., 2007, 2009; GLASER; BIRK, 2012), menos ainda o efeito dessa pirogenia no comportamento e funcionalidade desses Anthrossolos.

1.3 Ocorrência

Os solos com horizonte A antrópico podem ocorrer em áreas pequenas, normalmente menores que dois hectares (KERN et al., 2003), embora algumas áreas com até 350 ha já tenham sido encontradas (WOODS; DENEVAN, 2006). Estão distribuídos em regiões amazônicas com características bióticas e abióticas distintas, porém, é frequente a ocorrência em grandes interflúvios (KERN et al., 2009). As TPI constituem o horizonte A antrópico (EMBRAPA, 2013) de Latossolos, Argissolos, Neossolos, Nitossolos, Plintossolos e Cambissolos (SMITH, 1980; KERN; KÄMPF, 1989; CUNHA, 2001; LIMA, 2001; CUNHA, 2005). Nos sistema internacionais de classificação, a TPI pode preencher os requisitos para anthropic epipedon e dessa forma corresponder a um Anthrosol (SOIL SURVEY STAFF, 2014) ou ser um hortic, plaggic ou terric horizon (IUSS working group WRB, 215). Como locais de ocorrência destacam-se, além das áreas de várzea (TEIXEIRA et al., 2006; MACEDO, 2009), às margens dos Rios Purus, Madeira, Juruá, Solimões, Amazonas, Trombetas, Tapajós, Mapuera, Rio Negro, Urubu, Caxiuanã e Mapuá (KERN et al., 2003).

1.4 Composição da MO das TPI

A matéria orgânica do solo (MOS) é um dos componentes mais importantes do solo, tendo em vista que influencia diretamente na sua fertilidade e produção, bem como o protege de contaminação, degradação e erosão (PICCOLO, 2002; SENESI et al., 2007). Nos solos intemperizados, a MOS assume papel ainda de mais importância, uma vez que representa o reservatório e a fonte dominante de nutrientes para as plantas, influenciando assim em diversas características químicas e físicas do solo, tais como a capacidade de troca de cátions (CTC), o pH e a estrutura do solo (ZECH et al., 1997).

À semelhança a MO dos horizontes antrópicos tem papel fundamental em suas propriedades físico-químicas e, especificamente, em sua fertilidade (MADARI et al., 2009). Tal fato pode ser creditado à forma e a estabilidade do carbono contido nesses solos, no qual atua na retenção e disponibilidade de nutrientes, na estabilidade da MO, redução da acidez, bem como aumenta a atividade microbiana, mantêm a umidade do solo e diminui a lixiviação de nutrientes (LEHMANN et al., 2003; STEINER et al., 2004). Entretanto, ainda é desafiador estudar a distribuição e o comportamento do carbono nesses solos, tendo em vista que na TPI, a distribuição das três frações húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina) apresenta grande variabilidade (MADARI et al., 2011), o que provavelmente é devido ao depósito irregular de resíduos orgânicos variados associados a materiais carbonizados (GLASER et al., 2001).

A estabilidade da MO da TPI é devido a elevada contribuição dos carvões presentes nesses solos (MADARI et al., 2009; CUNHA et al., 2009). Todo material orgânico, natural ou

sintético, parcialmente carbonizado e que pode ser degradado dentro de décadas ou séculos, é considerado *'black carbon'* (BC) (ex:. carvões) (BIRD et al., 1999). Logo, a presença de carbono pirogênico como resíduo da queima nas TPI têm sido indicada como contribuinte para o incremento da matéria orgânica e como responsável pela maior estabilidade da mesma nesses solos (ZECH et al., 1990; GLASER et al., 2000). Tais modificações pirogênicas também imprimem a MOS das TPI elevada reatividade, o que possibilita a existência de um ambiente favorável às reações de troca de cargas e a formação de complexos organominerais (ZECH et al., 1990; MADARI et al., 2009). Além disso, essa maior recalcitrância à decomposição quando comparado com os solos do entorno, promove o acúmulo da MO (cumulização) em profundidade nos solos com TPI (KERN; KÄMPF, 1989; MADARI et al., 2009; NOVOTNY et al., 2009; GLASER et al., 2001). Estudos em TPI têm demonstrado que aproximadamente 35 a 45% do seu carbono orgânico encontra-se na forma pirogênica, o que o diferencia daquele presente no solo não antrópico, com cerca de apenas 14%, sendo que 50 a 60% deste total encontram-se na fração leve da matéria orgânica (GLASER et al., 2000; CUNHA et al., 2007).

A ação do fogo na MOS além de produzir resíduos vegetais carbonizados, reduz grupos carboxílicos e estruturas alifáticas, induzindo a um aumento substancial na aromaticidade do material remanescente (ALMENDROS et al., 1988; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004; CUNHA, 2005). Tais grupamentos aromáticos, cujo grau de polimerização é maior, são pouco susceptíveis ao ataque microbiano e, por conseguinte, mais resistentes a destruição (LIMA et al., 2002; NOVOTNY et al., 2007, 2009). Além de sua estrutura molecular poliaromática, a recalcitrância da MOS também pode resultar, de sua adsorção à fase mineral formando complexos organominerais, ou ainda, por formação de pontes com Ca²⁺ após o processo de oxidação (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004; KNICKER, 2011). Por outro lado, tal fato pode aumentar a solubilidade do carbono pirogênico na solução do solo, ocasionando seu transporte para horizontes mais profundos, onde pode acumular, ou ser perdido do sistema pelo processo de lixiviação (KNICKER, 2011). Por vezes essas estruturas aromáticas possuem propriedades hidrofóbicas, no qual podem reduzir a entrada de água nos espaços porosos dos agregados e aumentar a estabilidade dos agregados do solo (GLASER et al., 2001). Diante do exposto, vale ressaltar que a estrutura interna, reatividade e hidrofobicidade do carbono pirogênico dependem do material de origem a ser carbonizado, da temperatura, tempo de queima, umidade do material e disponibilidade de oxigênio, fatores esses que atuando em concomitância configuram suas condições de formação (CUNHA et al., 2009; KNICKER, 2011).

Apesar do carbono pirogênico ser considerado inerte e pouco susceptível à decomposição, com o decorrer do tempo o mesmo pode sofrer degradação e transformação no solo onde, após uma parcial oxidação biótica ou abiótica, grupos carboxílicos associados às estruturas aromáticas e poliaromáticas são novamente produzidos, aumentando sua reatividade e capacidade de troca de cátions (GLASER et al., 2001; NOVOTNY et al., 2007; MADARI et al., 2009).

Apesar dos estudos desprendidos sobre o tema, o efeito direto e os mecanismos de ação do carbono pirogênico nos processos bioquímicos de acúmulo, preservação e estabilidade da MOS ainda não são completamente entendidos (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004; KNICKER et al., 2007). De forma semelhante, também são desconhecidos os mecanismos de ação do carbono pirogênico sobre outros processos ocorrentes no solo e a influência no crescimento das plantas (MADARI et al., 2009). No tocante as TPI, a desmistificação dos mecanismos envolvidos na formação desse carbono pirogênico e quais os processos pedogenéticos que estão diretamente relacionados à pirogenia pode auxiliar no entendimento de processos específicos que culminaram com a formação e preservação desses solos antrópicos da Amazônia, mesmo quando submetidos a condições de moderado/intenso intemperismo.

1.5 A técnica de Pirólise-GC/MS

Para entender os processos pedogenéticos das TPI em que a MOS está envolvida são necessários estudos detalhados da composição química da MOS. Para isso, em estudos de MOS de TPI pode-se destacar o emprego de técnicas termogravimétricas (TGA) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) (NOVOTNY et al., 2007), espectroscopia de UV-VIS, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT) espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear com amplitude variável (CUNHA, 2009; CUNHA et al., 2009), pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (PI-GC-MS) e termoquimólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (THM-GC-MS) (TAUBE et al., 2013).

Em geral esses estudos apontam a dominância de estruturas aromáticas nos ácidos húmicos (AH) das TPI quando comparado com os solos de referência.

Segundo Madari et al. (2009) a fração mais abundante nas TPI e no solo natural do entorno é a humina, porém a fração com maior proporção de carbono é a fração dos ácidos húmicos, o que difere do solo natural, que isso é observado na fração dos ácidos fúlvicos. A reatividade dessas frações na TPI é determinada pela quantidade de grupos ácidos presentes em suas estruturas onde a reatividade dos ácidos húmicos das TPI são maiores que a do solo natural (MADARI et al., 2009). Taube (2013) encontrou poucas diferenças entre a TPI e o solo natural estudado, onde na TPI foram observados compostos que indicariam a presença de fezes humanas e/ou restos de corpos humanos que não estavam presentes nos solos não antrópicos.

Apesar do exposto, há uma necessidade de se entender a nível molecular o comportamento da MOS das TPI. Diante da carência de estudos dessa natureza (TAUBE et al., 2013) e devido a possibilidade de caracterização de compostos moleculares que podem informar sobre a estabilidade e as interações desses radicais (poliaromáticos, aromáticos, etc.) com os demais componentes do solo, na presente pesquisa optou-se estudar a MOS das TPI por meio de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (Pi-CG-EM). A Pi-CG-EM consiste na degradação térmica de macromoléculas, sob atmosfera inerte, produzindo assim uma mistura de outras moléculas menores, em que se utiliza a cromatografia gasosa (CG) para separação destas e a espectrometria de massas (EM) para identificação das mesmas (SILVÉRIO et al., 2008), o que permite a caracterização de misturas complexas desconhecidas como a MOS. A Pi-CG-EM fornece informação estrutural detalhada incluindo a contribuição de grupos químicos, bem como a composição dentro destes grupos (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004). Este detalhe de informação molecular pode ser conectado com a origem da MOS (vegetação, microrganismos, carvões) e com o seu processo de decomposição (ALMENDROS et al., 1988; NIEROP et al., 2001).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando essa técnica. GONZÁLEZ PÉREZ et al. (2014) estudaram materiais de origens diversas e concluíram que a técnica detectou grupos de poliarmoáticos (PA) em detalhe e a composição desses grupos. Buurman et al. (2007, 2011) realizaram trabalhos com diversos tipos de solo com o intuito de esclarecer a natureza e o grau de decomposição da MO. A pirólise também pode ser utilizada como *proxy* em estudos de reconstrução da paisagem. Kaal et al. (2008) utilizaram a técnica para reconstruir a história do fogo no Holoceno emde solos coluviais da Espanha. Schellekens et al. (2013) utilizaram a pirólise para estudar biomarcadores da vegetação na Espanha. Marques et al. (2015) empregaram essa ferramenta para entender a formação dos Latossolos húmicos no Brasil e a contribuição da MO na gênese desse solos.

Estudos dessa natureza em TPI ainda são incipientes. Na corrente literatura, há somente um estudo que utilizou Pi-CG-EM para caracterizar a geoquímica orgânica de TPI (TAUBE et al., 2013). Esses autores mostraram que essa técnica foi útil em desvendar a origem da matéria orgânica incorporada em alguns Anthrosolos da Amazônia Ocidental. Entretanto, estudos que objetivam identificar e quantificar os grupos orgânicos que estão diretamente envolvidos nos processos de formação das TPI ainda não foram realizados, o que torna essa pesquisa pioneira em correlacionar a geoquímica orgânica a nível molecular com a gênese das TPI.

1.6 Questões de investigação e abordagem metodológica

Com o objetivo de contribuir para a caracterização da MOS e verificar sua relação com os processos de formação das TPI, foram selecionados solos que apresentam horizonte A antrópico típico e que possuem histórico de pesquisas multidisciplinares. Dessa forma, a pesquisa foi desenvolvida no Campo Experimental do Caldeirão – Embrapa Amazônia Ocidental, município de Iranduba – AM. Estudos recentes suportam a hipótese de que a gênese dessas TPI envolveu adição de material vegetal, ossos, excrementos humanos e biochar (BIRK et al., 2012; MACEDO, 2013; SCHMIDT et al., 2014; TAUBE et al., 2013). Recentemente foi descoberto que dentre os processos pedogenéticos envolvidos na formação dessas TPI pode-se destacar (MACEDO, 2014): i) adição e cumulização de resíduos orgânicos; ii) bioturbação; iii) melanização; iv) translocação de argila e; v) degradação de nódulos petroplínticos. Com a finalidade de se entender a magnitude com a qual o homem modificou o ambiente, também foi realizada a assinatura geoquímica orgânica de um solo não antrópico do entorno.

Apesar da MO das TPI ter sido extensivamente estudada (MADARI et al., 2009; CUNHA et al., 2007; NOVOTNY et al.,2007), estudo de pirólise em TPI é raro (TAUBE et al., 2013), sendo inexistentes quando se refere a caracterização molecular das diferentes frações da MO. Atualmente é consenso entre os estudiosos do tema que por meio da caracterização dos diferentes compartimentos físicos da MOS é possível observar a contribuição e influencia de cada compartimento sobre a recalcitrância da MO existente nos solos (MADARI et al., 2009). Nesse sentido, assume grande importância o estudo da fração residual da MO devido a mesma estar diretamente associada com a fase mineral do solo.

Diante do exposto, na presente pesquisa foram analisados diferentes compartimentos físicos da matéria orgânica, a saber: i) a fração leve, separada em fração leve livre (FLL), que corresponde ao material orgânico que não está ligado ou protegido fisicamente no solo e, a fração leve oclusa (FLO), que se refere à fração protegida fisicamente por oclusão dentro dos agregados do solo (BUURMAN; ROSCOE, 2011; MACHADO, 2002); ii) a fração extraível com NaOH chamada daqui de extrato (EX) e comumente separada em ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) em estudos de MO (NOVOTNY et al., 2009; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004; SOLOMON et al., 2007) e, iii). o resíduo resultante, também denominado humina, que é a MO estritamente ligada a fração mineral do solo e/ou material hidrofóbico, não extraível em meio alcalino.

Para subsidiar os estudos de pirólise, foram quantificados os conteúdos totais de C e N, bem como também, análises de química de rotina. Essas informações foram analisados em conjunto com os dados granulométricos encontrados em Macedo (2014). A análise de C e N total permitiu quantificar e verificar a distribuição do carbono em cada fração estudada, o que aliado a pirólise possibilitou entender a influência da fase orgânica em alguns processos pedogenéticos atuantes nas TPIs. A presente pesquisa hipotetiza que a composição molecular da fração orgânica das TPI difere daquela do solo do entorno, no qual favorece o estabelecimento de processos pedogenéticos de forma mais expressiva ou somente ocorrentes nas TPI. O objetivo dessa pesquisa foi caracterizar diferentes compartimentos da MOS das TPI por meio de Pi-CG-EM afim de se elucidar os grupos orgânicos envolvidos nos processos de formação das TPIs.

2 METODOLOGIA

2.1 Características gerais da área de estudo

O Campo Experimental do Caldeirão – Embrapa Amazônia Ocidental, está localizado no município de Iranduba – estado do Amazonas (Figura 1), na margem esquerda do rio Solimões, distando aproximadamente 22 km de Manaus, entre as coordenadas geográficas 03°14'22" e 03°15'47" S 60° 13'02" e 60° 13'50"W.



Figura 1 – Localização da área de estudo. Iranduba, AM Fonte: Macedo (2014)

Por estar localizada em baixa latitude sob regime térmico da área é considerado quente com temperaturas médias de 26,7°C, variando de 31,2°C a 23,5°C. Pelos critérios da classificação de Köppen o clima é do tipo Aw, tropical chuvoso A distribuição dos 2100 mm de pluviosidade anual é uniforme ao longo do ano. Os solos das áreas são originados da alteração de rochas sedimentares do período Cretáceo/Terciário da formação Alter do Chão, que é caracterizada por arenitos argilosos, arcóseo, argilitos, quartzo-grauvacas, quartzoarenitos e brechas intraformacionais (FARIA et al., 2005; RODRIGUES et al., 1991). Os solos predominantes na região são Latossolos Amarelos nas suas diferentes classes texturais, os Latossolos plínticos e os Plintossolos e os Argissolos Amarelos (RODRIGUES et al., 1991). A área pertence ao Domínio Morfoestrutural Bacias Sedimentares e Coberturas Inconsolidadas, inserida em Planaltos Dissecados do Rio Negro – Uatumã e apresentando relevo dissecado com topos convexos e tabulares (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2007). A vegetação primária é floresta equatorial subperenifólia (RODRIGUES et al., 1991).

2.2 Amostragem

Foram selecionados perfis de solo que pudessem refletir diferenças entre as TPIs e entre essas e o solo adjacente. Dessa forma, foram abertos três perfis (Anexo) com dois metros de profundidade conforme preconizado em EMBRAPA (2013), assim identificados:

- TPI sobre floresta secundária (P1 e P2; Figura 2)

- Solo natural adjacente sob floresta secundária (P3; Figura 2)

A seleção desses perfis para o presente estudo também justifica-se pelo fato de complementar anteriores estudos que caracterizaram esses perfis em seus aspectos arqueológicos, geoquímicos, mineralógicos e biológicos (BIRK et al., 2012; TAUBE et al., 2013; MACEDO, 2013; SCHMIDT et al., 2014) A coleta das amostras foi realizada por horizonte em fevereiro de 2013. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos contendo cerca de 2 kg de solo úmido. O material foi enviado para a Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ/USP), Piracicaba – SP, onde foram secas ao ar e tamizadas em peneira de 2 mm (TFSA).



Figura 2 - Fotografia dos 3 perfis amostrados no Campo experimental do Caldeirão, Argissolo Amarelo Distrófico A antrópico (P1); Plintossolo Argilúvico Eutrófico A antrópico (P2); Argissolo Amarelo Distrófico típico A moderado (P3).

2.3 Análises Laboratoriais

2.3.1 Análises químicas de rotina

As análises de rotina e as metodologias analíticas utilizadas foram as seguintes (EMBRAPA, 1997): pH (H₂O) e KCl 1 mol L⁻¹ utilizando relação solo:solução 1:2,5 após agitação e repouso por 30 minutos. Ca, Mg e Al foram extraídos com KCl 1 mol L-1, enquanto a extração de H + Al foi realizada com acetato de cálcio 0,5 mol L-1 a pH 7,0. Os elementos P, K e Na foram extraídos com solução de H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹. Os teores de Ca e Mg foram determinados por espectrometria de absorção atômica; K e Na por fotometria de chama e Al³⁺ e H + Al por titulometria. Fe, Mn, Cu e Zn foram extraídos em solução de H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹ e determinados em absorção atômica. Carbono orgânico foi realizado por meio de oxidação por via úmida com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,4 mol L⁻¹.

2.3.2 Extração da MOS

A fração extraída com NaOH foi analisada por representar a maior parte da MO do solo (VON LUTZOW et al., 2007). O extraível com NaOH (extrato) é a fração gerada pelo fracionamento químico, por vezes chamada de substância húmica, ou seja, a MO que encontra-se solúvel em meio alcalino. Como os carvões estão presentes nas frações leves, foi

separada também a fração leve livre (FLL) e a fração leve oclusa (FLO). A FLL inclui a MO não complexada livre; enquanto a FLO abrange a MO presente dentro dos agregados do solo (intra-agregado), desde os complexos organo-minerais do tamanho areiae silte até os de tamanho argila (MACHADO, 2002). Por último, foi analisado o sedimento resultante após a eliminação do extraível, denominada resíduo ou humina, no qual consiste na MO ligada a fração mineral do solo. Um esquema das análises é dado na Figura 3.

2.3.2.1 Fracionamento Densimétrico

A obtenção das frações leve da MOS foi realizada por meio de fracionamento densimétrico utilizando solução de Iodeto de Sódio (NaI d=1,7 g cm⁻³) (MACHADO, 2002; BUURMAN; ROSCOE, 2011). A fração leve foi obtida no sobrenadante da solução de NaI antes da quebra dos agregados presentes no solo. 15 g de solo, foram colocados em um becker ao qual adicionou-se 90 mL da solução de NaI, numa relação de 1:6 (solo: solução). A amostra junto com a solução foi levemente agitada manualmente e posteriormente deixada em repouso por uma hora ou até a sedimentação da fração mineral do solo no fundo do becker.



Figura 3 - Esquema do fracionamento da MOS. FLL – Fração leve livre, FLO – Fração leveoclusa, EX – Extrato, RES – Resíduos, CN – carbono e nitrogênio, PYGC/MS – Pirólise acoplada à cromatografo e espectrômetro de massa.

O sobrenadante foi centrifugado a 4800 rpm por 30 minutos e filtrado em uma membrana de fibra de vidro (Whatman GF/A) em sistema a vácuo. A fração retida no filtro foi inicialmente lavada com 15 mL de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e posteriormente lavada com 200 mL de água deionizada. O precipitado foi novamente suspenso com a solução de NaI e devolvido ao becker, onde foram adicionados 90 mL da solução de NaI e todo o processo repetido por mais duas vezes. As três FLL foram combinadas e secas em estufa a 45 °C, pesadas e estocadas para posterior análise. O resíduo foi novamente suspenso em solução de NaI e levado aoultrasson para rompimento dos agregados e liberação da FLO. A centrifugação e filtragem foram realizadas conforme descrito para a FLL. O resíduo foi lavado uma vez com 50 mL CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e cerca de 10 vezes com água deionizada afim de manter a argila em suspensão após 24 horas. Posteriormente o resíduo foi seco em estufa à 45 °C e estocado para posterior análise.

2.3.2.2 Fracionamento químico da MOS

O resíduo do fracionamento densimétrico foi utilizado pra a obtenção da MO extraível com NaOH. Utilizou-se 5 g do resíduo seguido de duas extrações com 25 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sendo que após a primeira extração a amostra foi agitada por 18 horas (uma noite). Em seguida, a amostra foi centrifugada por 30 minutos à 8200 rpm, onde o sobrenadante foi estocado em geladeira e, ao precipitado, adicionado mais 25 mL de NaOH. Os dois extratos foram combinados e acidificados (pH 1-2) com HF e HCl. Em seguida, as amostras foram dialisadas em membranas de celulose, liofilizadas e estocadas para posterior análise.

Por último, os resíduos foram acidificados com 35 mL de HF e HCl (pH 1), agitados por 8 horas e centrifugados a 6000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi descartado e o processo repetido sete vezes até a eliminação da fração mineral do solo. Após o último tratamento com HF, as amostras foram agitadas com HCl para remoção dos sais e adicionado água o suficiente para permitir a diálise. Em seguida, as amostras foram liofilizadas e estocadas para análise.

2.3.3 Carbono e Nitrogênio total (Ct e Nt)

A determinação de carbono e nitrogênio total foi realizada nas amostras de TFSA em analisador elementar CNHS pertencente ao laboratório de Matéria Orgânica do Solo, do departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP. O C e o N das frações extraídas foi determinado mediante os pesos das mesmas, por meio de cálculos, considerando que toda a fração extraída (massa) é MO, obteve-se uma estimativa do C e N total.

2.3.4 Pirólise-CG/EM

Foi utilizado um único aparelho de pirólise tiro micro-forno (PY-3030s) acoplado a um GCMS-QP2010 (Frontier Laboratories LTD). A temperatura de pirólise foi de 600 °C ± 0,1 ° C. A injeção do T GC (dividida 1:20) e a interface de GC-MS foram fixadas em 320 °C. O forno do GC foi aquecida 50-320 ° C (mantido 10 min) a 15 ° C min⁻¹. O instrumento de GC foi equipado com uma coluna UltraAlloy-5 (Frontier Laboratories LTD.), 30 m de comprimento, diâmetro de 0,25 milímetros com He como gás carreador. O MS fez a varredura na faixa de m/z 45 – 600.

Os compostos foram identificados utizando a biblioteca NIST'14 e a literatura referida à Pirólise-GC/MS. Na figura 4 é possível observar um exemplo de pirograma e de algumas moléculas identificadas nas amostras dos solos trabalhados. A identificação detalhada dos compostos foi feita em pelo menos três amostras mais contrastante selecionadas de cada fração.





2.4 Análise estatística

Foi aplicada a análise fatorial de componentes principais (PCA) devido ao grande volume de dados, com o objetivo de encontrar correlações lineares e entre as variáveis, reduzindo, desse modo, a variação a um determinado número de fatores.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 está exposta a caracterização química dos perfis trabalhados, onde o P3 mostrou teores variando de 0,3 - 1,2 cmolc Kg⁻¹ de Al³⁺, sendo valores mais elevados que os apresentados pelos perfis de TPI (P1 e P2) que teve os teores variando de 0,1 - 0,3 cmolc Kg⁻¹. A acidez potencial (H + Al) se mostrou mais elevada no P1 e P3. Os teores de Ca²⁺ são mais elevados nos horizontes antrópicos, especialmente nos que estão presentes no P2. Tal fato permitiu o enquadramento desse perfil como eutrófico, bem como o P1.

Os horizontes antrópicos exibiram maiores teores de P, especialmente o P1. Foi observada uma diminuição de P em profundidade no P1. Os horizontes Bt dos solos de TPI se mostraram mais enriquecidos de modo geral quando comparados com os horizontes Bt do solo não-antrópico. Essa diferença se dá mediante a atuação dos microorganismos em incorporar, por meio da bioturbação, o material mais enriquecido dos horizontes superficiais em profundidade.

A Tabela 2 mostra as características granulométricas dos perfis trabalhados, onde o P1 apresentou os maiores teores de argila, mas de modo geral os solos tiveram textura muito argilosa. Com isso, os perfis foram classificados como Argissolo Amarelo Eutrófico A antrópico (P1), Plintossolo Argilúvico Eutrófico A antrópico (P2) e Argissolo Amarelo Distrófico típico, A moderado (P3) (EMBRAPA, 2013).

Horizonto	рН	pН	Р	\mathbf{K}^+	Na^+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	ť	T ^b	V ^c	$\mathbf{M}^{\mathbf{d}}$	C ^e	Fe	Zn	Mn	Cu
morizoille	H2O	KCl		mg Kg ⁻	¹				cmolc Kg	-1 			9	/o	g Kg ⁻¹		mg	Kg ⁻¹	
P1 Argissolo Amarelo Eutrófico A antrópico																			
Liter	5,5	4,9	43,0	20,3	26,5	16,5	1,9	0,1	2,6	18,5	18,6	21,1	87,7	0,5	34,9	10,8	11,1	22,3	0,4
Au1	5,5	4,5	43,0	5,6	17,4	11,0	0,7	0,1	1,9	11,8	11,9	13,7	85,9	1,1	22,9	10,1	10,2	10,3	0,5
Au2	5,5	4,3	42,3	4,6	14,5	3,9	0,2	0,3	1,9	4,1	4,4	6,1	68,5	6,5	11,3	14,3	3,2	1,7	0,6
Au3	5,3	4,2	43,0	4,1	19,8	3,4	0,2	0,3	1,8	3,7	4,0	5,6	67,1	6,8	10,9	14,8	2,2	1,1	0,6
Au4	5,2	4,2	41,6	3,1	30,8	2,8	0,1	0,3	1,9	3,0	3,3	4,9	61,4	9,1	8,0	14,0	1,6	1,1	0,5
Au5	5,3	4,4	41,6	2,6	16,5	2,4	0,1	0,3	1,6	2,6	2,9	4,2	62,4	9,4	6,5	13,6	1,4	0,8	0,4
Bt1	5,2	4,5	40,9	2,6	13,1	2,6	0,3	0,2	1,3	3,0	3,2	4,3	69,7	6,6	4,0	11,1	1,3	0,7	0,3
Bt2	5,1	4,4	39,5	4,1	14,5	2,3	0,3	0,2	1,3	2,7	2,9	4,0	68,1	5,9	5,1	7,9	1,4	0,6	0,2
	P2 Plintossolo Amarelo Eutrófico A antrópico																		
Liter	6,4	5,9	38,8	44,8	44,2	25,3	5,8	0,1	2,0	31,4	31,5	33,5	93,9	0,3	35,4	3,9	9,6	42,3	0,2
Au1	5,6	4,6	39,5	8,5	19,8	13,2	0,9	0,1	2,7	14,2	14,3	16,9	84,0	0,8	23,3	11,0	11,0	16,8	0,7
Au2	5,6	4,6	38,8	7,5	19,8	10,6	0,4	0,1	2,1	11,1	11,2	13,2	84,4	1,2	13,4	8,2	8,6	13,7	0,9
AB	5,5	4,6	38,8	3,1	15,5	5,0	0,3	0,1	1,6	5,3	5,4	6,9	77,0	2,2	7,3	10,1	4,2	1,8	0,5
Btf	5,7	4,8	38,8	1,7	17,9	4,5	0,3	0,2	1,2	4,9	5,0	6,1	79,9	3,2	7,3	10,1	1,6	1,9	0,3
Btfc	5,5	4,8	38,8	2,6	20,3	3,7	0,2	0,1	1,3	4,1	4,2	5,3	76,5	2,9	5,8	6,2	0,6	1,0	0,2
							P3 A	rgissolo	o Amarelo I	Distrófic	o típico								
Liter	4,2	3,6	0,5	12,9	30,6	0,2	0,3	1,2	2,6	0,6	1,8	3,2	20,0	64,3	26,9	179,2	0,8	2,5	0,1
А	4,1	4,0	0,4	5,1	27,5	0,0	0,1	1,2	1,8	0,2	1,3	2,0	9,3	86,0	15,6	106,3	0,8	0,6	0,1
AB	4,4	4,1	0,3	2,2	12,6	0,1	0,0	1,0	1,6	0,2	1,2	1,7	9,8	85,8	12,4	58,0	0,3	0,3	0,1
BA	4,8	4,2	0,3	1,2	16,0	0,0	0,0	0,8	1,0	0,1	0,9	1,1	9,8	88,9	10,2	9,0	0,4	0,2	0,1
Bt1	5,0	4,3	0,3	0,7	9,8	0,0	0,0	0,7	0,7	0,1	0,8	0,7	9,0	91,5	3,3	3,5	0,3	0,7	0,1
Bt2	5,1	4,5	0,3	0,7	5,9	0,0	0,0	0,5	0,8	0,0	0,5	0,8	5,9	90,6	6,5	2,4	0,0	0,0	0,1
Bt3	5,4	4,7	0,5	1,2	10,7	0,0	0,0	0.3	0,5	0,1	0,4	0,6	13,9	78,4	4,0	2,2	0,4	0,0	0,1

Tabela 1 - Características químicas de Argissolo Amarelo Eutrófico A antrópico (P1), Plintossolo Argilúvico Eutrófico A antrópico (P2) e Argissolo Amarelo Distrófico típico (P3). Campo Experimental do Caldeirão, Iranduba – AM.

^aCTC efetiva; ^bCTC a pH 7,0; ^csaturação por bases; ^dsaturação por alumínio; ^ecarbono orgânico (g kg⁻¹).

Horizonte	Prof. ¹	f. ¹ Areia Silt Total Silt		Argila					
	(cm)		g kg-1-						
P1 Argissolo Amarelo Distrófico A antrópico									
Au ₁	0-40	570	98	332					
Au_2	40-71	576	54	370					
Au ₃	71-90	515	23	462					
Au_4	90-105	432	32	536					
Au ₅	105-130	416	31	552					
Bt_1	130-165	271	28	701					
Bt_2	165-200	273	25	703					
P2 Plinto	ssolo Argil	úvico Eut	rófico A a	ntrópico					
Au ₁	0-22	539	33	428					
Au_2	22-48	434	64	502					
AB	48-60	391	57	552					
Btfc	60-100	267	31	702					
P3 A	rgissolo Ar	narelo Dis	strófico típ	oico,					
А	0-5	628	21	351					
AB	5-38	509	14	477					
BA	38-60	475	24	501					
\mathbf{Bt}_1	60-110	353	45	602					
Bt_2	110-155	305	17	678					
Bt ₃	155-200	281	17	702					

Tabela 2 - Granulometria de Argissolo Amarelo Eutrófico A antrópico (P1), Plintossolo Argilúvico Eutrófico A antrópico (P2) e Argissolo Amarelo Distrófico típico (P3). Campo Experimental do Caldeirão, Iranduba – AM.

¹ Profundidade (cm).

A partir dos 381 compostos identificados foram selecionados 116 para quantificação. Esta seleção foi feita com base na intensidade e frequência de ocorrência dos picos, além da sua ocorrência exclusiva em algumas frações da matéria orgânica. Esses 116 compostos foram quantificados em todas as amostras de todas as frações. A quantificação foi feita manualmente usando duas massas características de cada composto, para evitar erros, visto que pode ocorrer a sobreposição dos picos e deslocamento do mesmo. Para cada amostra, a soma da área dos picos foi fixada em 100% e as proporções relativas de cada composto foram calculadas com base nesta área total obtida. Após a análise de pirólise foram identificados compostos pertencentes a 13 grupos, foram eles: alifáticos (Al), aromáticos (Ar), benzofuran (Bf), diterpenos (Dtp), ácidos graxos (FA), ligninas (Lg), monoterpenos (Mtp), nitrogênio (N), poliaromáticos (PA), fenol (Ph), polissacarídeo (Ps), alcanos (C:0) e alcenos (C:1).

3.1 Origem dos produtos de pirólise

O conteúdo de carbono e nitrogênio total e a razão C/N das frações são dados na Tabela 3. Os produtos de pirólise quantificados são dados na Tabela 4. A Tabela 5 mostra a distribuição média dos compostos quantificados dentro de cada fração e sua contribuição a MO.

Todas as frações (de todos os perfis) mostram uma elevada contribuição de compostos aromáticos, benzeno (Figura 4) e tolueno. Os aromáticos são hidrocarbonetos de cadeia fechada e insaturada. Os produtos de pirólise aromáticos podem ter várias fontes e são associados com a degradação de MO carbonizada (GONZALEZ-PERÉZ et al., 2008). Isso pode ocorrer devido a possível degradação do *"black carbono"*, tal degradação pode gerar carga aumentando assim a capacidade de troca de cátions do solo (NOVOTNY et al., 2015) diminuindo consequentemente o processo de lixiviação dos cátions contribuindo assim para o enriquecimento químico "mais prolongado" nas TPIs.

O tolueno pode ser originado de componentes básicos das moléculas de proteínas (CHIAVARI; GALLETTI, 1992), enquanto os elevados valores de benzeno tem sido associado a origem pirogênica do *'black carbon'* (BC; KAAL et al., 2008; MARQUES et al., 2015). Além dos hidrocarbonetos monoaromáticos, os PHAs (poliaromáticos) mostraram uma abundância relativamente elevada, especialmente na FLL e resíduos (Tabela 5). Produtos com 2, 3 e 4 anéis contribuiram para o grupo dos PHA, todos eles são enriquecidos por material carbonizado, sendo esta última evidência inequívoca para BC (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2014). A relativa grande abundância de aromáticos e PHAs em todas as frações são de acordo com a elevada quantidade de BC presente nestes solos (GLASER et al., 2000; NOVOTNY et al., 2007; CUNHA et al., 2009).

	$C_{T}^{a}(\%)$	$N_{T}^{b}(\%)$	FLL	FLO	EX	RES					
				C ^c	(%)						
P1 Argissolo Amarelo Distrófico A antrópico											
Liteira	3,0	0,2	30,6	2,6	59,1	7,7					
Au1	2,1	0,1	6,3	0,9	47,2	45,6					
Au2	1,1	0,1	6,5	1,7	41,1	50,8					
Au3	0,9	0,1	5,1	2,5	68,7	23,8					
Au4	0,7	0,1	7,2	4,0	48,6	40,1					
Au5	0,5	0,1	9,1	4,5	52,5	33,8					
Bt1	0,3	0,1	12,1	8,5	9,1	70,2					
Bt2	0,3	0,1	0,0	4,6	3,3	92,1					
	P2 Plintossolo Argilúvico Eutrófico A antrópico										
Liteira	8,0	0,4	43,1	8,2	32,8	16,0					
Au1	2,2	0,1	8,7	2,1	86,8	2,4					
Au2	1,2	0,1	4,9	3,2	58,4	33,5					
AB	0,7	0,1	1,1	2,9	41,7	54,3					
Btf	0,6	0,1	0,0	2,7	5,3	92,1					
Btfc	0,4	0,1	0,0	2,3	4,4	93,3					
	P3 A1	rgissolo An	narelo D	istrófico (típico						
Liteira	2,4	0,1	48,5	16,9	24,2	10,4					
А	1,4	0,1	7,7	7,1	31,8	53,4					
AB	1,1	0,1	3,2	5,3	26,1	65,4					
BA	0,6	0,1	14,8	5,6	19,3	60,2					
Bt1	0,4	0,1	0,0	5,2	8,6	86,2					
Bt2	0,5	0,1	0,3	9,6	5,4	84,6					
Bt3	0,3	0,1	0,0	6,6	18,8	74,6					

Tabela 3 – Teor de carbono e nitrogênio do solo e, carbono das frações da MO

^a Carbono total determinado em analisador elementar CNHS; ^b Nitrogênio total determinado em analisador elementar CNHS; ^c Carbono de cada fração calculado: 1) X = Peso (%) / 1,72; 2) X/CT*100

Tabela 4 – Produtos de	pirólise quantifica	ados e ordenados de	e acordo com o grupo
------------------------	---------------------	---------------------	----------------------

Composto	Código	M^{+a}	m/z^b	RT ^c
Benzeno	Ar1	78	78	1,971
Tolueno	Ar2	92	91+92	2,576
C ₁ -Methylbenzofuran	Bf1	132	131+132	7,975
C ₂ -Dimethylbenzofuran	Bf2	146	145+146	10,250
Dibenzofuran	Bf3	168	139+168	15,908
Diterpeno não identificado	dtp2		239	23,192
Diterpeno não identificado	dtp3		239	23,617
Diterpeno não identificado	dtp8		239	27,700
C ₁₆ -Ácido graxo	FA16	256	60+73	22,852
C ₁₈ -Ácido graxo	FA18	284	60+73	25,525
Guaiacol	LgG1	124	109+124	7,738
4-Methylguaiacol	LgG2	138	123+138	9,825
4-Ethylguaiacol	LgG3	152	137+152	11,525
4-Vinylguaiacol	LgG4	150	135+150	12,225
4-(Prop-1-enyl)guaiacol	LgG7	164	164	14,792
4-Acetylguaiacol	LgG10	166	151+166	15,609
4-Vinylphenol	LgH1	120	91+120	10,708
4-Acetylphenol	LgH2	136	121+136	10,875
4-Acetylphenol	LgH3	136	121+136	11,408
Syringol	LgS1	154	139+154	12,988
4-Methylsyringol	LgS2	168	153+168	14,713
4-Ethylsyringol	LgS3	182	167+182	16,117
4-Vinylsyringol	LgS4	180	165+180	16,817
4-(Prop-2-enyl)syringol trans	LgS7	194	91+194	19,050
4-Acetylsyringol	LgS8	196	181+196	19,696
Limonene	Mtp	136	68+93	6,442
Piridina	N1	79	52+79	2,445
Pirrole	N2	67	67	2,544
Benzonitrilo	N9	103	76+103	5,967
Benzenoacetonitrilo	N13	117	90+117	8,742
Indole	N16	117	90+117	11,942
Diketodipirrole	N18	186	93+186	19,242

Indene	PA1	116	115+116	6,779
Poliaromático não identificado	PA2	154	117+132	7,658
Naphthaleno	PA4	128	128+102	9,613
1H-Indeno, 2,3-dihidro-1,1,5-trimethyl	PA5	160	145+160	10,017
C ₁ Naphtaleno	PA6	142	141+142	11,812
C ₁ Naphtalene	PA7	142	141+142	12,129
1H-Inden-1-one,2,3-dihidro-3,4,7-trimethyl	PA8	174	159+174	12,500
Poliaromático não identificado	PA9		161+105	13,150
Poliaromático não identificado	PA10		158+143	13,300
Biphenyl	PA11	154	154	13,406
C ₂ -Naphthalene	PA12	156	141+156	13,919
C ₂ -Naphthalene	PA13	156	141+156	14,163
C ₂ -Naphthalene	PA14	156	141+156	14,224
C ₂ -Naphthalene	PA15	156	141+156	14,571
1 <i>H</i> -Inden-1-one,2,3-dihydro-3,3,5,6-tetramethyl	PA16	188	173+188	14,600
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-	DA 17	202	150	15 002
methylethyl)	PAI/	202	159	15,985
C ₃ -Naphthalene	PA18	170	155+170	16,125
Unidentified poliaromatic	PA19	200	157+142	16,342
C ₃ -Naphthalene	PA20	170	155+170	16,383
C ₃ -Naphthalene	PA22	170	155+170	16,658
C ₃ -Naphthalene	PA25	170	155+170	16,725
Fluorene	PA27	166	165+166	17,083
C ₃ -Naphthalene	PA28	170	155+170	17,092
Naphtalene, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)	PA30	198	183+198	18,560
Unidentified poliaromatic	PA35	275	193+275	20,250
Phenantherene	PA36	178	178	20,333
Fluoranthene	PA42	202	202	24,338
Fluoranthene	PA43	202	202	25,029
Retene	PA46	234	219+234	26,283
1,1':3',1"-Terphenyl, 5'-phenyl	PA49	306	306	34,021
Phenol	Ph1	94	94+66	5,886
C ₁ -Phenol	Ph3	108	107+108	7,742
Phenol, 4-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl	Ph5	164	149+121	13,133
--	-------	-----	---------	--------
Phenol,3,5-bis(1,1-dimethylethyl)	Ph7	206	191+206	15,822
Phenol, 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)	Ph8	206	191+206	16,200
Acetic acid	Ps 1	60	60	1,791
3-Furaldehyde	Ps 5	96	95+96	3,289
5-Methyl-2-furaldeyde	Ps 7	110	109+110	5,408
4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	Ps 8	114	58+114	5,992
Dianhydrorhamnose	Ps 9	128	113+128	6,808
Levoglucosan	Ps 15	162	73+60	16,225
C ₉ -Alcano	9:0	124	57+71	4,147
C ₁₀ - Alcano	10:0	138	57+71	5,877
C ₁₁ - Alcano	11:0	152	57+71	7,822
C ₁₂ - Alcano	12:0	166	57+71	9,856
C ₁₃ - Alcano	13:0	180	57+71	11,834
C ₁₄ - Alcano	14:0	194	57+71	13,481
C ₁₅ - Alcano	15:0	208	57+71	15,481
C ₁₆ - Alcano	16:0	222	57+71	17,188
C ₁₇ - Alcano	17:0	236	57+71	18,811
C ₁₈ - Alcano	18:0	250	57+71	20,352
C ₁₉ - Alcano	19:0	264	57+71	21,817
C ₂₀ - Alcano	20:0	278	57+71	23,215
C ₂₁ - Alcano	21:0	292	57+71	24,558
C ₂₂ - Alcano	22:0	306	57+71	25,845
C ₂₃ - Alcano	23:0	320	57+71	27,096
C ₂₄ - Alcano	24:0	334	57+71	28,264
C ₂₅ - Alcano	25:0	348	57+71	29,398
C ₂₆ - Alcano	26:0	362	57+71	30,490
C ₂₇ - Alcano	27:0	376	57+71	31,572
C ₂₈ - Alcano	28:0	390	57+71	32,603
C ₂₉ - Alcano	29:0	404	57+71	33,585
C ₃₀ - Alcano	30:0	418	57+71	34,671
C ₃₁ - Alcano	31:0	432	57+71	35,442
C ₉ -Alceno	9:1	122	55+69	4,046

10:1	136	55+69	5,743
11:1	150	55+69	7,643
12:1	164	55+69	9,696
13:1	178	55+69	11,698
14:1	192	55+69	13,357
15:1	206	55+69	15,357
16:1	220	55+69	17,077
17:1	234	55+69	18,697
18:1	248	55+69	20,246
19:1	262	55+69	21,723
20:1	276	55+69	23,142
21:1	290	55+69	24,482
22:1	304	55+69	25,772
23:1	318	55+69	27,018
24:1	332	55+69	28,196
25:1	346	55+69	29,308
26:1	360	55+69	30,405
27:1	374	55+69	31,483
28:1	388	55+69	32,526
	$10:1 \\ 11:1 \\ 12:1 \\ 13:1 \\ 14:1 \\ 15:1 \\ 16:1 \\ 17:1 \\ 18:1 \\ 19:1 \\ 20:1 \\ 21:1 \\ 22:1 \\ 23:1 \\ 24:1 \\ 25:1 \\ 26:1 \\ 27:1 \\ 28:1 \\ $	10:1 136 $11:1$ 150 $12:1$ 164 $13:1$ 178 $14:1$ 192 $15:1$ 206 $16:1$ 220 $17:1$ 234 $18:1$ 248 $19:1$ 262 $20:1$ 276 $21:1$ 290 $22:1$ 304 $23:1$ 318 $24:1$ 332 $25:1$ 346 $26:1$ 360 $27:1$ 374 $28:1$ 388	10:1 136 $55+69$ $11:1$ 150 $55+69$ $12:1$ 164 $55+69$ $13:1$ 178 $55+69$ $14:1$ 192 $55+69$ $15:1$ 206 $55+69$ $16:1$ 220 $55+69$ $16:1$ 220 $55+69$ $17:1$ 234 $55+69$ $18:1$ 248 $55+69$ $19:1$ 262 $55+69$ $20:1$ 276 $55+69$ $21:1$ 290 $55+69$ $21:1$ 290 $55+69$ $22:1$ 304 $55+69$ $23:1$ 318 $55+69$ $24:1$ 332 $55+69$ $25:1$ 346 $55+69$ $26:1$ 360 $55+69$ $27:1$ 374 $55+69$ $28:1$ 388 $55+69$

^a Peso molecular; ^b Fragmentos de íons utilizados para quantificação; ^c Tempo de Retenção

Os polissacarídeos são carboidratos grandes que podem ser ramificados ou não. Podem ser de origem vegetal ou microbiológica (BUURMAN; ROSCOE, 2011). Dentro dos produtos de pirólise encontrados, os polissacarídeos tiveram uma contribuição elevada em todas as frações, porém na fração dos extratos isso foi evidenciado por valores muito elevados, representando quase 50% da sua composição. Participando da estrutura e sustentação dos vegetais, encontramos a celulose, fonte de um dos produtos de pirólise como o levoglucosan (POIRIER et al., 2005; TAUBE et al., 2009). 4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2*H*) pyran-2-one (Ps8), também foi encontrado por Schellekens et al. (2012), em estudos com turfeiras, onde foi atribuido como um indicador de xilose, pertencente à um complexo lignocelulóico. O ácido acético e o dianhydrorhamnose, também presente nas amostras de todas as frações de todos os solos (destacando os horizontes subsuperficias das TPI e a maioria dos horizontes do solo natural) pode ser tanto de origem microbiana como de plantas.

Média							
Grupo	Leve Livre (<i>n=20</i>) ^a	Leve Oclusa (n=17)	Extrato (<i>n=20</i>)	Resíduo (<i>n=19</i>)			
Fenol	26,7(12,2) ^b	19,6(12,6)	5,7(4,3)	7,4(4,6)			
Aromático	18,7(7,2)	12,6(8,6)	11,4(5,7)	21,9(10,4)			
Polissacarídeos	15,1(7,9)	17,1(10,6)	48,9(13,5)	14,8(11,1)			
Nitrogênio	10,0(3,8)	4,3(2,8)	15,0(6,0)	14,0(7,0)			
Alcenos	9,8(9,3)	20,3(17,8)	7,2(8,8)	14,9(5,9)			
Alcanos	7,8(9,2)	11,8(7,9)	7,3(11,5)	17,2(6,8)			
Poliaromáticos	6,5(2,7)	4,5(3,0)	2,3(1,0)	6,6(2,7)			
Ligninas	4,0(5,0)	8,7(7,7)	1,1(1,7)	2,5(4,8)			
Benzofurans	0,8(0,5)	0,4(0,3)	0,4(0,2)	0,3(0,2)			
Ácidos Graxos	0,5(0,6)	0,7(0,8)	0,5(0,8)	0,2(0,5)			
Monoterpenos	0,1(0,2)	0,1(0,1)	0,1(0,2)	0,1(0,1)			
Diterpenos	0,0(0,0)	0,0(0,0)	0,0(0,0)	0,0(0,0)			

Tabela 5 – Porcentagem média e desvio padrão do teor dos grupos de compostos presentes em cada fração da MO. (Ver Tabela 2 dos produtos individuais de pirólise)

^a Número de amostras com que foi calculado os valores médios e o desvio padrão; ^b Desvio padrão

A gênese das TPI envolve material trazido de outras áreas. Schdmit et al. (2014) sugere que os perfis de TPI localizados também na Amazônia, estão em área de lixões que foram ao longo dos tempos reutilizados. Inclusive, podem ter sido utilizados de diferentes formas e épocas. Macedo (2013) encontrou que por meio de estudo fitolítico que a diversidade de material vegetal adicionado nas TPI é superior aos do solo adjacente, sugerindo inclusive que materiais oriundos das áreas de várzea do entorno foram utilizados

nesse processo. Lima et al. (2012) e Denevan (2009) também indicam a utilização desse ambiente pelos povos pré-colombianos. Isso pode justificar a presença destes compostos relacionados à degradação de vegetais. Diante disso Nakamura et al. (2014) em estudos nesta mesma área viram que a comunidade biológica é mais diversa nas TPI, isso pode explicar tamanha diversidade de produtos de origem biológica. Bem como, Macedo (2013) confirma que a atividade biológica é fundamental para "espalhar" esses materiais no perfil e homogeneizá-los.

Os benzofuranos são hidrocarbonetos com estruturas complexas que são formados a partir do aquecimento de um dado material a elevadas temperaturas. Eles ocorrem em todas as frações estudadas, com destaque para a FLL. Estudos da fração extraível com NaOH da MO de Espodossolos indicam que os benzofurans podem desaparecer assim como outros pequenos polissacarídeos mediante elevada atividade microbiana, o que pode indicar uma produção relativamente baixa de produtos de pirólise ou uma degradação acentuada dos polissacarídeos em geral (BUURMAN et al., 2007b).

Os mono e diterpenos são subdivisões na família dos terpenóides. São substâncias naturais ou metabólitos secundários produzidos por plantas e outros organismos vivos. Um diterpeno identificado como desconhecido com m/z de 239 (Dtp105) foi encontrado em produtos de pirólise de *Pinus* e na MOS sob floresta de *Pinus* (SCHELLEKENS et al., 2013), semelhante aos encontrados nas três frações da MO estudadas. Também foi quantificado outro composto com origem atribuída a *Pinus*, chamado de retene (PA46), o qual foi classificado com PA devido sua estrutura molecular. Reteno é um conhecido marcador de coníferas, por ser um produto da alteração térmica de resinas destas plantas (SIMONEIT et al., 2000; SCHELLEKENS et al., 2013). O monoterpeno encontrado em todas as frações foi o limonene, um composto dito como sendo comum de ser encontrado em plantas superiores. A presença dos marcadores de diterpeno sugere uma contribuição de coníferas para algumas amostras somente de TPI.

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos saturados ou insaturados. Foram quantificados dois ácidos graxos com comprimento da cadeia de C_{16} e C_{18} que são comuns tanto em plantas quanto em microorganismos. Os mesmos tiveram uma maior participação na FLO das amostras, mas estiveram presentes em todas as frações. Hamer et al. (2012) encontrou diversos ácidos carboxílicos, dentre eles o ácido hexadenóico (C_{16}) e o ácido octadenóico (C_{18}), identificados em plantas de espécies diferentes (tanto na parte aérea quanto em raízes) e em amostras de solo.

O N está presente nas plantas como elemento essencial, fazendo parte de proteínas, aminoácidos, entre outros. Também é encontrado na biomassa microbiana. Assim como observado para os polissacarídeos, os compostos de N apresentaram maior quantidade no extrato. A combinação do elevado conteúdo desses grupos pode apontar para a dominância microbiológica como fonte dos compostos de N (BUURMAN et al., 2011, VANCAMPENHOUT et al., 2008; MARQUES et al., 2015). Produtos semelhantes aos aqui encontrados foram identificados em outros solos. Buurman et al. (2007B) associou indol e diketodipyrrol à liteira fresca. Alta abundancia de pyridino e pyrrol são frequentemente associados com material microbiano (KAAL et al., 2008; VANCAMPENHOUT et al., 2008; BUURMAN et al., 2007b; SCHELLEKENS et al., 2013). Schulten e Schnitzer (1998) em estudos com as formas de nitrogênio orgânico do solo identificaram benzonitrile (N9), podendo este ser originado de aminoácidos, bem como ser marcador típico de BC (KAAL et al., 2008).

Foram quantificadas produtos de lignina pertencentes às três subunidades que formam sua macromolécula, syringyl (S), guaiacyl (G) (Figura 3) e p-hydroxyphenyl (H). Tais subunidades podem ser específicas em alguns grupos de plantas, G é uma subunidade típica das coníferas, nas angiospermas dicotiledôneas ocorre G e S, enquanto nas gramíneas podem ocorrer as três subunidades G, S e H (CARROTT; CARROTT, 2007; GUERRA et al., 2007). Embora a composição desse material varie com o tipo e parte da planta (BURANOV; MAZZA, 2008). Dentro das frações estudadas as ligninas tiveram uma maior contribuição nas leves, em especial a FLO, o que pode indicar a proteção da degradação desse material pela oclusão da MO nos agregados no solo. O grupo que apresentou menor contribuição foi o syringyl, provavelmente pela degradação preferencial em subsuperficie sob sistema aeróbico deste grupo (SCHELLEKENS et al., 2012). A presença de compostos de ligninas com tamanho de cadeia C₃ alkyl (LgG7, LgS7) é um indicativo de ligninas intactas enquanto cadeias de tamanho mais curto e cadeias oxidadas indicam maior degradação das ligninas. Knicker et al. (2005) observou em estudos com solos típicos do Mediterrâneo que o fogo pode eliminar os grupos methoxy das estruturas das ligninas. De fato, evidências micromorfológicas demonstram que as TPI possuem maior quantidade de carvões quando comparado com o solo do entorno, indicando maior efetividade do fogo ao longo da evolução dos horizontes antrópicos (MACEDO, 2014).

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos saturados, enquanto os *n*-alcenos apresentam uma ou mais ligações duplas. Dentro dos *n*-alcanos o comprimento da cadeia variou de C₉ até C₃₁, enquanto nos *n*-alcenos o comprimento da cadeia variou C₉ até C₂₈. Esses compostos podem

ser originados da decomposição de biopolímeros como cutan e suberan (TEGELAAR et al., 1995). Os dois ocorreram em todas as frações, porém, os alcenos teve uma maior participação na FLO e os alcanos na fração dos resíduos. Os fenóis são compostos que possuem um ou mais grupos OH ligados a um anel aromático. Com ocorrência em todas as frações, os fenóis apresentaram uma maior contribuição nas frações leves, principalmente na FLL.

3.2 Química geral das frações da MOS

As frações leves são as que mais expressam a vegetação, visto que são formadas por MO menos degradada, pois contém a MO macroscópica, liteira e carvão. Dentro da fração leve, a MO pode ser separada como leve livre (FLL) e leve oclusa (FLO). A FLL e a FLO corresponde, a MO livre entre os agregados e a MO protegida por oclusão dentro dos agregados do solo, respectivamente. A fração do extrato (EX) reflete um material num maior nível de decomposição, pois representa MO ligada à fração mineral passível de ser extraída com NaOH (ácidos húmicos e fúlvicos). Os resíduos (RES) correspondem à fração que está ligada à fase mineral do solo e, aos compostos hidrofóbicos que não podem ser extraídos com NaOH. Com relação à composição de cada fração, com a técnica de pirólise, observamos que a FLL é dominada por compostos fenólicos e aromáticos; a FLO por alcenos e fenólicos; o EX por polissacarídeos e compostos de N e; os RES, por fim, com a presença dos aromáticos e alcanos (Tabela 5).

Para tentar explicar e melhor visualizar as diferenças entre as frações, foi aplicada uma análise fatorial em todos os produtos de pirólise (126) das frações da MO (total de 76 amostras). Foram obtidos 24 fatores que explicam uma variância de 87,2%, onde 17,2% e 12,2% da variância foi explicada pelos fatores um e dois, respectivamente. O restante da variância ficou distribuída nos outros 22 fatores com valores muito baixos, indicando pouca correlação entre os dados e por esse motivo não foram discutidos aqui.

Na Figura 5A, em se tratando das amostras, sua distribuição diante de Fator 1 (F1) e do Fator 2 (F2) é dada da seguinte maneira, F1 separou nitidamente os RES das demais frações tendo eles scores negativos, com exceção das amostras P1Liter, P1Au1, P2Au2, P2AB e, P3A com scores levemente positivos para F1 Tal separação dentro desta fração pode indicar diferentes interações com a fração mineral nos horizontes superficiais e subsuperficiais. A fração do EX também foi separada pelo F1, sob o qual tiveram scores positivos, com exceção das amostras P2Liter e P3Bt1.

A fração extraível, representa as substâncias húmicas que compõem 70 – 80% da MO do solo (STEVESON,1994) e que corresponde a um compartimento da MO que tem uma lenta taxa de transformação e degradação ou é recalcitrante (MADARI et al., 2009). Glaser e Birk (2012) observaram que a recalcitrância e estabilidade da MO das TPI é dada pela sua diferenciação química e a presença de BC. Em solos do Cerrado a fração extraível é mais decomposta e não mostra uma tendência relativa de compostos relativamente recalcitrantes (BURMANN; ROSCOE, 2011).

O F2 separou a FLL (com exceção das amostras P1Au2 e P3A) e também o RES (com exceção das amostras P1Liter, P1Au1, P1Au2, P2Au2, P3A, AB e BA) com scores positivos. A FLO apresentou um comportamento muito heterogêneo, estando distribuída em todas as áreas do gráfico. Isso se deve, provavelmente à proteção física dada ao material (BUURMAN; ROSCOE, 2011; SOHI et al., 2001), visto que a mesma afeta a acessibilidade dos microorganismos, bem como a grande contribuição dos compostos derivados do BC, que também podem estar protegidos no interior dos agregados do solo (MADARI et al., 2009). A FLO deve ser semelhante à FLL, porém com um relativo aumento de compostos aromáticos. Tais agregados, também considerados complexos organominerais secundários, são resultados da união de complexos do tamanho de areia, silte ou argila, estes considerados complexos organominerais primários, aprisionando matéria orgânica não complexada (MACHADO, 2002).

Na Figura 5B observamos que o F1 separa o grupo dos alcanos, alcenos, aromáticos e poliaromáticos, estes com loadings negativos, dos demais compostos, com loadings positivos. Dois compostos tiveram altas cargas positivas no F1, são Ps1 (0,49%) e Ps5 (0,25%), ácido acético e 3-furaldeído, que é de origem vegetal. O Ps15 apresentou elevados caragas negativas para o F2 (0,25%), esse composto é um produto da pirólise de celulose (POIRIER et al., 2005). Na FLL o levoglucosan ocorre em maior contribuição no P3, nos perfis de TPI (P1 e P2) sua contribuição foi muito pequena, o que pode indicar uma degradação acelerada nos horizontes antrópicos (perfis de TPI).

Em contraste, nos extratos, a maior contribuição do levoglucosan foi nas TPI, o que aponta para uma maior degradação da MO. Outros estudos também têm apontado para o fato de que a MOS das TPI é mais humificada quando comparada com a do solo do entorno (MADARI et al., 2009; NOVOTNY et al., 2007). Esses estudos também indicam que devido ao maior grau de humificação, a polimerização de compostos aromáticos e ao maior conteúdo de "black carbon", a MO das TPI possui maior reatividade que a de ocorrência no solo do entorno. Isso indica que as interações eletrostáticas com os demais componentes do solo,

notadamente com a fração coloidal, deve ser governada por mecanismos diferentes daqueles que atuam nos solos não antrópicos. Dessa forma, a constituição diferenciada da fração extraível da MO das TPI deve de fato contribuir para a criação de um meio mais eletronegativo que pode acelerar a dispersão dos colóides do solo, desencadeando o processo de translocação de finos nesses solos (argiluviação). Evidências micromorfológicas apontam que revestimentos de argila com extinção forte, contínua e nítida encontrados somente nas TPI do Caldeirão confirmam que as atividades humanas pretéritas aceleraram processos pedogenéticos anteriormente somente creditados a causas naturais (MACEDO, 2014). Em adição, a maior resistência desses compostos a degradação também influi diretamente na maior efetividade do processo de cumulização nas TPI, onde por meio da bioturbação há a transformação de horizontes pedogenéticos formados por processos naturais em horizontes antrópicos.

O Fator 2 (F2) separa os compostos aromáticos, os poliaromáticos (com exceção do PA35), benzofuranos e compostos de nitrogênio, estes cargas positivas; do grupo das ligninas, alifáticos, e a maioria dos polissacarídeos, exceto Ps1, com carga negativa. Atenção maior deve ser dada a um agrupamento de compostos com elevadas cargas positivas para F2 (aromáticos, poliaromáticos benzofuranos e compostos de nitrogênio) que são compostos relacionados à presença de material carbonizado. González-Pérez et al. (2014) em estudos com poliaromáticos e pirólise, citou vários compostos deste grupo, como originados do BC porém que também podem ser formados pelo processo de pirólise. Entretanto, poliaromáticos com quatro e cinco anéis aromáticos são creditados com segurança como formados por BC. Na presente pesquisa esse composto corresponde ao fluoranthene. Os alcanos e alcenos foram separados pelo F2, a partir de seus comprimentos de cadeia, onde os mais curtos mostraram cargas positivas e os de cadeia mais longa cargas negativas. Os composto de N associados também à esse grupamento formado pelo fogo, são N1-3 que são: pyridino, oriundo da decomposição microbiológica de plantas (BREMMER, 1967; em SCHULTEN; SCHNITZER 1998); pyrrol e benzonitril, que também podem ser formado pela ocorrência do fogo (BUURMAN et al., 2007).

Não foi possível quantificar o C_t em todas as frações da MO devido à pouca quantidade de material obtido durante as extrações. Foi possível a quantificação nas amostras de TFSA e na fração residual. Na Tabela 1 são apresentados os valores de C_t e o peso das frações da MO. Com exceção das amostras de liter, as frações leves estão presentes em pequena quantidade. Nos horizontes Bt de todos os perfis a FLL é praticamente inexistente e a 44

FLO encontra-se em pequena quantidade. Isso se dá devido à agregação existente no solo e a preservação da MO em maiores profundidades, tendo em vista que nesses níveis há pequena contribuição de matéria orgânica fresca (FLL). O EX teve um comportamento semelhante nos três perfis. Em geral, a quantidade da FLL e de EX é maior nas TPI; enquanto a FLO ocorre em maior quantidade no perfil de referência. A maior quantidade de FLL na TPI reflete o maior aporte de material orgânico descartado nessas áreas em decorrência de diferentes formas e épocas de uso. Schdmith et al. (2014) aponta que essas áreas correspondem provavelmente a antigos "lixões", que podem ter sido empregados para diferentes atividades ao longo da história desse montículo. Macedo (2014) demonstrou que a evolução da vegetação na TPI envolveu a utilização de considerável manipulação de plantas presentes em quantidades discretas ou nulas no solo adjacente (p. ex., Cyperaceae) e que a diversidade de espécies é superior nas TPI. Isso deve ter contribuído com aporte de material mais fresco nessas áreas, ainda mais quando consideramos a pressão demográfica exercida sobre o ambiente quando na época de construção desses montículos. Interessante notar nessas áreas é que a TPI apresenta maior quantidade de material mais fresco (FLL) e de MO humificada (EX), o que sugere mecanismos de transformação desse material orgânico (mineralização) mais efetivos que o solo de referência, que por sua vez apresenta mecanismos de proteção (oclusão) da MO. Devido ao maior grau de humificação, a MO da TPI persiste no ambiente por maior tempo e interage de forma mais efetiva com os demais componentes do solo.



Figura 5 – Scores (A) e loadings (B) no espaço de F1 e F2 de todas as frações da MO FLL -Fração leve livre, FLO - Fração leve oclusa, EX - Extratos, RES - Resíduos. Para código das amostras de produtos de pirólise ver Tabela 4.

Em geral, o Ct mostrou uma diminuição gradual em profundidade, sendo que o perfil de referência apresentou valores mais baixos em comparação as TPI. Nos resíduos, os teores de C_t também diminuíram em profundidade nos três perfis (não mostrado). Após a extração com NaOH e remoção da sílica, foi observado um resíduo em 'flocos', que consiste provavelmente de estruturas aromáticas altamente condensadas, que também ajudam a explicar a contribuição relativamente elevada de compostos aromáticos e de PAH nos resíduos (21,9% e 6,5%, respectivamente), que têm geralmente um elevado grau de carácter alifático em solos argilosos (WATTEL-KOEKKOEK et al., 2001; SCHELLEKENS et al., 2013).

Os teores de argila dos três perfis aumentam em profundidade juntamente com os teores de compostos alifáticos. Essa tendência é observada principalmente na fração residual, a qual está intimamente ligada com a fração mineral do solo. WATTEL-KOEKKOEK et al., (2001) em estudos com solos cauliníticos e esmectitícos percebeu que esses compostos alifáticos não são extraídos com NaOH e Na₄P₂O₇ por serem substâncias hidrofóbicas remanescentes de plantas ou fortemente ligados à argila, e que no caso das esmectitas, podem até estar localizados nas entrecamadas (THENG et al., 1986, citado por WATTEL-KOEKKOEK et al., 2001). Em relação às caulinitas as formas de interações organominerais não foram esclarecidas.

3.3 FLL e FLO

Para identificar a distribuição dos produtos de pirólise (variáveis) das FLL e FLO foi aplicada uma PCA incluído somente as frações leves. Obteve-se como resultado 20 fatores, onde 38,9% da variância foi explicada pelo F1 (24,9%) e por F2 (14,2%). A fração leve da MO abrange a FLL e FLO, onde a FLL é constituída por materiais orgânicos derivados principalmente de restos vegetais, mas que contêm quantidades de resíduos microbianos e da macrofauna, enquanto a FLO representa a FL incorporada fracamente ao solo (intra-agregado). Essa fração compreende um diversificado conjunto de compostos orgânicos que incluem resíduos de plantas, restos fecais, grãos de pólen, pelos radiculares e estruturas fúngicas com um tamanho reduzido e um grau de decomposição muitas vezes mais avançado quando comparado com à FLL (MACHADO, 2002; ROSCOE; MACHADO, 2002; PINHEIRO et al., 2004). Essa diferença no nível de agregação com a matriz do solo resulta em diferentes graus de decomposição e composição da MO presente na FLL e FLO.

A distribuição dos scores é dada na Figura 6A. O F1 separa a FLL com score positivo (com exceção apenas da amostra do horizonte Au2 do perfil P1 que apresentou elevada score negativo). O F2 separa a FLL com scores positivos, apresentando algumas exceções nas amostras superficiais (P1Liter, P2Liter e P3A) que teve score negativo. Assim a FLL está claramente agrupada, enquanto a FLO teve um comportamento muito heterogêneo diante dos dois fatores.

Em geral as liteiras de ambas as frações são diferentes entre si, apresentando scores positivos elevados para F1 e baixos para F2 nas amostras da FLL; enquanto que para a FLO os valores de scores nos perfis um e dois foram baixos tanto para F1 quanto para o F2, já o perfil 3 teve valores baixos para F1 e elevados para F2. Isto diferencia dos horizontes mais profundos dos perfis.

As liteiras apresentam maiores teores de lignina e conteúdos sensivelmente menores de aromáticos, notadamente nas TPI (P1 e P2). Em contraste, a amostra P3Liter possui um elevado teor de lignina na FLO. A preservação da lignina na FLO pode ser explicada devido à sua proteção dentro dos agregados, comportamento esse também observado por Buurman e Roscoe (2011) em trabalho com solos do Cerrado. Isso pode ocorrer devido à atuação da bioturbação (revolvimento deste material ao longo do perfil), sendo distribuído em profundidade. A FLL tem mais poliaromáticos e aromáticos do que a FLO, pois em sua maioria é sensível à incidência do fogo e encontra-se 'exposta' no solo. O isolamento da amostra P1Au2 da FLL é devido a ausência de alguns poliaromáticos oriundos do BC. Tal fato pode ser observado na morfologia do perfil, visto que esse horizonte apresenta menor quantidade de carvão quando comparado com os horizontes Au3 e Au4 do P1, os quais apresentaram maiores valores de scores positivos diante do F2.

Na Figura 6B, o F1 separou o grupo de compostos já caracterizado como evidência de fogo na análise de todas as frações (Seção 3.2) com loadings positivos, dos demais compostos com loadings negativos. O F2 separou as ligninas com loadings negativos elevados, dos outros produtos de pirólise. Os alcanos e alcenos foram separados pelo F2 de acordo com o comprimento da cadeia, onde cadeias longas tiveram carga negativa e cadeias curtas carga positiva de modo geral. As ligninas separada pelo F2 estão associadas à FLO, o como pode ser observado também na Tabela 3. Apesar de representar material mais fresco, a FLL possui menor quantidade de lignina, no qual pode ser explicado pela rápida degradação (REF). Roscoe et al. (2004) em estudos com Latossolos argilosos sob pastagem e Cerrado, observou que durante a oclusão o processo de decomposição pode continuar, apesar da interação da MO

com a fração mineral do solo, o que pode resultar numa preservação seletiva de compostos relativamente recalcitrantes. Assim pode ter ocorrido uma concentração de compostos como as ligninas (em todos os solos), devido à perda de outros grupos, tais como fenólicos, aromáticos e compostos nitrogenados. Em TPI, Solomon et al. (2007) concluiu que compostos orgânicos podem ser protegidos também pela interação com carvões que podem reduzir consideravelmente a degradação desses substratos orgânicos.

Em geral, os poliaromáticos da FLL e FLO ocorrem em maior quantidade nos horizontes antrópicos e, diminuem em profundidade em todos os perfis. Na Figura 6 observamos que os horizontes subsuperficiais (P1 Au5, Bt2 e P3 Bt2, Bt3) dos perfis P1 e P3 se assemelham nos teores de poliaromáticos. Isso aponta que na época de formação dos horizontes houve menor incidência de fogo para formação de BC, o que é morfologicamente inferido devido a pequena presença de carvões. Assim os poliaromáticos presentes nesses horizontes subsuperficiais são devido ao processo de transporte e redistribuição de materiais orgânicos ao longo do perfil por meio da bioturbação.

Na FLO o horizonte Au1 do P1 foi o que apresentou maiores quantidade de poliaromáticos. Tal fato pode ser devido à preservação de compostos derivados do BC, tal como o PA 36 (phenanthrene), em agregados do solo. Brodowski et al. (2006) em estudos com solos da Alemanha, observou que o BC é passível de ser preservado por oclusão em agregados do solo, notadamente em microagregados.



Figura 6 – Scores (A) e loadings (B) no espaço do F1 e F2 a partir de uma análise fatorial aplicada a fração leve livre (FLL) e leve oclusa (FLO). Para código das amostras de produtos de pirólise ver Tabela 4.

3.4 Extratos

Para discutir as diferenças entre a distribuição dos produtos de pirólise (variáveis) da fração do extrato, foi aplicada uma análise de PCA incluído a quantificação da fração do extrato. Obteve-se como resultado diante da análise estatística 15 fatores, onde 66,6% da variância foi explicada pelo F1 (27,2%), F2 (17,0%), F3 (11,3%) e F4 (11,1%). Devido a distribuição muito desuniforme e a distribuição complexa, bem como para melhor visualizar as diferenças entre os horizontes antrópicos e não antrópicos, as amostras de liteira foram excluídas da PCA, logo só há na distribuição a presença de 17 amostras e não 20.

A Figura 7A apresenta os scores do F1 e F2. O F1 separa o perfil de referência (P3) com scores positivos dos perfis de TPI (P1, P2; com scores negativos), com exceção do horizonte Bt1 do P3 (scores negativos) e o horizonte Au1 do P2 (scores positivos). O F2 isola o P2 e os horizontes A, AB e BA do solo não antrópico com scores positivos; dos horizontes subsuperficiais Bt1, Bt2 e Bt3 (scores negativos); enquanto que a separação dos horizontes do P1 pelo F2 foi pouco clara, tendo scores positivas para os horizontes Au2, Au5, Bt1 e negativas para o Au3, Au4 e Bt2. Os scores de F3 e F4 são mostrados na Figura 7B. O F3 separa o P1 com scores positivos (com exceção das amostras Au2 e Bt2), das demais amostras que tiveram scores negativos (com exceção da P3AB). O F4 parece separar amostras de subsuperfície (horizontes B de todos os e Au5 P1; scores positivos) das amostras de superfície (A e AB; scores negativos), exceto para a amostra P3 Bt3 (scores negativos). Em adição, por meio do F3 e F4foi possível delimitar as amostras do P2 dentro de um único grupo, ao passo que as amostras dos demais perfis não apresentaram tendência clara.

Na Figura 8A observamos a distribuição dos loadings. O F1 separou a maioria dos grupos com cargas positivas destacando o grupo das ligninas, com exceção dos alcanos e alcenos, alguns polissacarídeos (Ps1 e Ps5), alguns compostos de nitrogênio (N1 e N9), aromático (Ar1), alguns poliaromáticos (PA5, PA10 e PA19), diterpeno (dtp8) e alguns fenóis (Ph5, Ph7 e Ph8), estes tiveram cargas negativas. O F2 separou as ligninas, os alcanos e alcenos (alcenos com cargas mais elevadas quando comparado com os alcanos), monoterpeno, fenóis (Ph5, Ph7 e Ph8), ácidos graxos polissacarídeos (Ps8 – Ps10) com cargas negativas, dos demais compostos, estes com carga positiva. Na Figura 8B, o F3 separou o grupo dos poliaromáticos e a maioria dos alcenos com cargas positivas dos demais compostos com carga negativa. O F4 separou o grupo das ligninas juntamente com a maioria dos alcenos e alguns poliaromáticos com cargas negativas dos demais produtos de pirólise com cargas positivas.

Tendo as TPI maior associação com os compostos aromáticos, isso indica uma maior incidência de fogo na área e assim maior quantidade de carvões como observado por Macedo (2014). Isso corrobora com os resultados obtidos por esse autor quando referido aos processos pedogenéticos que envolvem esses solos. Com uma MO mais humificada, possivelmente mais resistente à degradação, o processo de cumulização e espessamento do horizonte antrópicoé intensificado; tal MO é reativa (MADARI et al., 2009) e sendo assim ocorre a geração de cargas possibilitando maior dispersão dos coloides do solo, favorecendo ou mesmo intensificando o processo de argiluviação.

A TPI tem grande quantidade de MO na FLL, a qual é acessível aos microorganismos (mineralização). Em momentos de chuva pesada na área, sítios de redução podem ser criados nos horizontes devido à lenta infiltração da água nesses horizontes. Nesses momentos, os microorganismos passam a utilizar a MO das TPI (provavelmente a fração livre) como energia, o que libera elétrons para os óxidos de ferro e causa a redução dos mesmos. Isso é traduzido em feições de difusão de ferro e degradação de nódulos ferruginosos (degradação de nódulos e liberação de argila para o meio). Tal degradação foi observada em feições micromorfológicas por Macedo (2014).



Figura 7 - Scores no espaço F1 e F2 (A), F3 e F4 (B) a partir de uma análise fatorial aplicada aos extratos. Para código das amostras de produtos de pirólise ver Tabela 4.



uma análise fatorial aplicada aos extratos. Para código das amostras de produtos de pirólise ver Tabela 4.

No espaço do F1, um grupo de poliaromáticos (indeno e natphthalenos) está muito correlacionado com as ligninas e com horizontes superficiais do P3. Isso pode indicar a presença de mais material fresco no perfil de referência (P3). Com isso podemos inferir que o F1 separa as amostras por grau de decomposição, onde a MOS menos decomposta possui scores positivos e a mais decomposta, scores negativos. As TPI possuem um material mais fresco somente nos primeiro horizonte.

A distribuição dos horizontes Bt relacionados aos alcanos e alcenos, podem ser explicados por um aumento na decomposição em profundidade. Isso também ocorre quando observamos no F2, onde a maioria dos horizontes Bt são associados com alcanos, alcenos e ácidos graxos. Isso é mais evidente no P3 e em menor expressão no P2, em que os horizontes B (embora com escores positivos) apresentaram menores escores no F2. No P1essa observação não é evidente. Logo, a interpretação do F1 e F2 sugere um maior grau de decomposição nas TPIs em comparação com o perfil de referência.

O fato das amostras de P3 apresentarem consideráveis diferenças em profundidade em ambos os fatores 1 e 2, em comparação com as TPI, sugere que a decomposição é mais rápida no perfil de referência. Esta interpretação está de acordo com uma maior estabilidade e tempo médio de permanência de MOS na TPI. A separação de P1 e P2 por F2 sugerem uma alta variabilidade entre diferentes perfis de TPI. Essas evidências comprovam o maior grau de humificação da MO das TPI, no qual atua i) como proteção para cátions essenciais a nutrição de plantas (oclusão em carvões) (Archanjo et al., 2014), contribuindo para o processo de eutrofização e liberação lenta de nutrientes ao solo (enriquecimento químico), ii) criação de um ambiente mais eletronegativo que acelera a dispersão de coloides e; iii) aumenta o tempo de resiliência da MO (cumulização). A separação de P1 e P2 sugere uma alta variabilidade entre as TPI. Esse fato é apoiado pela ausência de tendências de profundidade dentro dos horizontes antrópicos, também sugerindo uma alta variabilidade dentro do próprio perfil. Essa alta variabilidade pode estar relacionada com a variedade de material antrópico de entrada. Estudos recentes tem demonstrado que a evolução geoquímica e vegetacional dessas TPI são diferentes (MACEDO 2014), bem como nesse montículo onde estão localizadas essas TPI provavelmente houve momentos de reocupação por diferentes etnias indígenas e que diferentes formas de utilização dessas áreas podem ter sido realizadas (SCHMIDT et al., 2014)

No espaço do F3, podemos observar a separação do P1 com scores positivos juntamente com alguns compostos alifáticos e poliaromáticos relacionados ao BC. Verificando a associação dos compostos de BC com os horizontes P1Au5 e Bt1, podemos

inferir que a bioturbação foi efetiva em distribuir esses compostos para horizontes mais profundos. Tendo em vista que morfologicamente esses horizontes não são os mais ricos em carvões, a ausência de PAH sem oxigênio e/ou pequena presença de indenos significa que o BC oriundo dessas amostras está relativamente intacto. NAKAMURA et al. (2014) isolou diversos filos de bactérias, em TPI, que são capazes de degradar compostos como o phenathrene, que é um produto da pirólise de BC. Estes mesmos filos (*Proteobacteria, Actinobacteria, Firmicutes*) foram encontrados em TPIs indicando a possibilidade de degradação biológica dos carvões (CANNAVAN, 2011) os quais podem ser utilizados pelas comunidades microbianas para troca de nutrientes contribuindo assim para o aumento da CTC no solo (GROSSMAN et al., 2010).

3.5 Resíduos

Para discutir as diferenças entre a distribuição dos produtos de pirólise (variáveis) da fração dos resíduos, foi aplicada uma análise de PCA incluído a quantificação de tal fração. Obteve-se 15 fatores, onde 66,8% da variância foi explicada pelo F1 (30,1%), F2 (17,1%), F3 (12,5%) e F4 (7,1%).

Na Figura 9A F1 separa os horizontes mais superficiais dos três perfis com scores negativos (com exceção da amostra P2Au1), dos demais horizontes com scores positivos (horizontes Bt). O F2 separou amostras do P3 com scores negativos das amostras do P2 com scores positivos; enquanto as amostras do P1 mostraram scores positivas (horizontes superficiais) e negativas (horizontes subsuperficiais). Em geral o F3 separou os horizontes do P1 dos horizontes do P2 (exceto pelo P2 Au1, as amostras do P1 mostraram scores positivas ou negativas mais baixas que os scores das amostras do P2, enquanto as amostras do P3 mostraram scores intermediários), exposto na Figura 9B. O F4 separou a maioria dos horizontes superficiais de todos os perfis com scores negativos, com exceção das amostras, P1 Au1, P1 Au4 e, estes com escores positivos juntamente com os horizontes subsuperficiais. Destacando o horizonte Au1 do P1 que apresentou elevado score positivo tanto para F3 quanto para F4, contrariamente o horizonte Au3 que apresentou elevada score negativa tanto para F3 quanto para F4.

Nos gráficos dos loadings (Figura 10A), o F1 separou o grupo das ligninas, os polissacarídeos alguns poliaromáticos e a maioria dos compostos de nitrogênio com loadings negativos, diferido dos demais produtos de pirólise com loadings positivos. O F2 separou os compostos relacionados ao BC (loadings positivos), incluindo a maioria dos poliaromáticos,

benzofurans, benzonitrile (N9) de compostos derivados de biopolímeros de plantas com loadings negativos (ligninas, levoglucosan, e a maioria dos alcanos e alcenos). Alcanos e alcenos com o comprimento de cadeia médio (C_{20-26}) mostram especialmente elevados loadings negativos para F2. Na Figura 10B, compostos com elevados loadings para F3 incluindo um grupo de poliaromáticos (Ex PA 11) enquanto compostos positivos para F3 mostram loadings muito menores. Outro grupo de poliaromáticos mostrou elevados loadings positivos para F4 (PA6, PA12, PA14, PA18), enquanto os diterpenos, retene, aromáticos e alguns polissacarídeos foram encontrados com loadings negativos para F4.

A fração dos resíduos mostrou uma grande contribuição de alifáticos (Tabela 4). Dentro dos resíduos, os compostos alifáticos foram associados com horizontes Bt e com o perfil de referência, sendo que em geral, os poliaromáticos mostraram valores mais elevados nas TPI. A associação de produtos derivados de BC com as TPI e de alifáticos com os horizontes Bt confirma que os resíduos continham muita argila ligado ao material alifático e materiais não extraíveis com NaOH. O caráter alifático da MO dos horizontes Bt pode ser reflexo da maior quantidade de argila nesses horizontes, os quais podem acumular compostos alifáticos devido sua capacidade de geração de carga, no qual pode formar complexos com esse compostos.



Figura 9 – Scores no espaço F1 e F2 (A), F3 e F4 (B) a partir de uma análise fatorial aplicada aos resíduos. Para código das amostras de produtos de pirólise ver Tabela 4



Figura 10 – Loadings no espaço F1 e F2 (A), F3 e F4 (B) a partir de uma análise fatorial aplicada aos resíduos. Para código das amostras de produtos de pirólise ver Tabela 4.

4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fração leve representa apenas uma pequena parte do total da MO dos solos etudados. Embora o carvão vegetal presente nos solos ocorrer predominantemente nessa mais facilmente degradável, notadamente nas TPI, a FLL não constitui uma fração significativa nas TPI.

Devido a fração oclusa (FLO) contribuir muito pouco em termos quantitativos com a totalidade das frações separadas da MO, mecanismos de estabilização da MO dentro dos agregados não é um fator primordial nesses solos. Em adição, a separação da fração leve em livre e oclusa não foi um fator útil para discriminar prováveis diferenças em nível molecular entre as TPI e o solo não antrópico do entorno.

A quantidade considerável de material derivado de BC nos resíduos sugere que os mesmos, além de material ligado a argila, contém um material hidrofóbico macromolecular derivado de BC que não é extraível e não está associado com a fração argila. O procedimento de extração deve ser refinado, a fim de confirmar tal evidência, de modo que o material associado a argila e o material não extraível possam ser analisados separadamente. Assim, apesar da pirólise apresentar abundâncias relativas, a contribuição de cada fração para o teor de MO das amostras deve ser determinada cuidadosamente. Para este fim, uma quantidade mais elevada de material de um modo preferido deve ser utilizado, para que assim cada fração seja representada de forma fiável e o teor de C possa ser determinada.

A análise fatorial de extratos e resíduos mostrou que a composição molecular dentro e entre as TPI foi altamente variável. Análises de mais perfis deve ser realizada para permitir a obtenção de tendências gerais, tais como as tendências de profundidade ou de diferenças entre TPIs e solos de referência

A contribuição de poliaromáticos difere para cada fração e entre os perfis. Nesse sentido, dentro da fração leve e nos resíduos os poliaromáticos foram associados com as TPI, enquanto que dentro dos materiais extraíveis, os poliaromáticos ocorrem em maior abundância no perfil de referência.

Considerando o enriquecimento química da TPI e os dados de pirólise mostrando as diferenças quantitativas entre as TPIs e o solo não-antrópico, sugere que a diferença entre esses solos esteja nos mecanismos de interações que ocorrem entre a MO e a fração mineral do solo.

Obeservando as informações obtidas com a pirólise foi possível concluir que a MO do P3 é mais degradável que a MO da TPI. Isso indica uma menor CTC e estoque de carbono,

também confirmado pelos dados de química o que acarreta num menos intenso ou ausência do processo pedogenético de cumulização.

REFERÊNCIAS

ALMENDROS, G.; MARTIN, F.; GONZALES VILA, F.J. Effects of fire on humic and lipid fractions in a Dystric Xerochrept in Spain. **Geoderma**, Amsterdan, v. 42, p. 115-127, 1988.

ARCHANJO, B.S.; ARAUJO, J.R.; SILVA, A.M.; CAPAZ, R.B.; FALCÃO, N.P.S.; JORIO, A.; ACHETE, C.A. Chemical analysis and molecular models for calcium–oxygen–carbon interactions in black carbon found in fertile Amazonian Anthrosoils. **Environmetal Science and Technology**, Washington, v. 48, i.3, p.7445-7452, 2014.

BIRK, J.J.; TEIXEIRA, W.G.; NEVES, E.G.; GLASER, B. Faeces deposition on Amazonian Anthrosols as assessed from 5b-stanols. **Journal of Archaeological Science**, New York, v.38, p. 1209-1220, 2011.

BURANOV, A.U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, Netherlands, v.28, p.237–259, 2008.

BUURMAN, P.; PETERSE, F.; MARTIN, G.A. Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. **Europe Journal of Soil Science**, United Kingdom, v. 58, p. 1330-1347, 2007.

BUURMAN, P.; SCHELLEKENS, J., FRITZ. H.; NIEROP, K.G.J. Selective depletion of organic matter in mottled podzol horizons . **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v.39, p. 607-621, 2007B.

BUURMAN, P.; ROSCOE, R.; Different chemical composition of free light, occluded light and extractable MOS fractions in soils of Cerrado and tilled and untilled fields, Minas Gerais, Brazil: a pyrolysis-GC/MS study. **European Journal of Soil Science**, United Kingdom, v.62, p. 253-266, 2011.

BRODOWSKI, S.; JOHN, B.; FLESSA, H.; AMELUNG, W. Aggregate-ocludded black carbon in soil. **European Journal of Soil Science**, United Kingdom, v.57, p.539-546, 2006.

CANNAVAN, F.S. A estrutura e composição de comunidades microbianas (*Bacteria e Archaea*)em fragmentos de carvão pirogênico de Terra Preta de Índio da Amazônia Central. 2011. 138 p. Tese (Doutorado em Biologia na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

CARROTT, S.P.J.M.; CARROTT, M.M.L.R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**, Netherlands, v.98, p.2301–2312, 2007.

COSTA, M.L., KERN, D.C., PINTO, A.H.E., SOUZA, J.R.T., 2004. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from Lower Amazon Region, Brazil: Mineralogy. **Acta Amazon**. Manaus, v.34, p.165-178.

CHIAVARI, G.; GALLETTI, G.C.; Pyrolysis-gas chromatography/massspectrometry of amino acids. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Netherlands, v.24, p.123-137, 1992.

CUNHA, T.J.F. Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta de Índio). 2005. 123 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

CUNHA, T.J.F., NOVOTNY, E.H., MADARI, B.E., BENITES, V.M., MARTIN-NETO, L., SANTOS, G.A., 2010. O carbono pirogênico. In: As terras pretas da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. In: Teixeira, W., Kern, D., Madari, B., Lima, H., Woods, W. (Eds.), **As terras pretas de índio da Amazônia**: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus, pp. 263-284.

CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; CANELLAS, L.P.; NOVOTNY, E.H.; MOUTTA, R.O.; TROMPOWSKY, P.M.; SANTOS, G.A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características dos ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico da Amazônia (Terra Preta). Acta Amazonica, Manaus, v. 37, n. 1, p. 91-98, 2007.

CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; CANELLAS, L.P.; RIBEIRO, L.B.; BENITES, V.M.; SANTOS, G.A. Soilorganicmatterandfertilityofanthropogenicdarkearths (Terra Preta de Índio) in theBrazilianAmazonBasin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 85-93, 2009.

CUNHA, T.J.F.; SANTOS, H.G.; CALDERANO FILHO, B.; PEREIRA, N.R.; MARTINS, J.S.; ZARONI, M.J.; FRAGA, E.S. Horizonte a antrópico em novas classes de solos na Amazonia brasileira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 28. 2001, Londrina. Anais Londrina: SBCS, 2001. p. 238.

DENEVAN, W. As origens agrícolas da Terra Mulata na Amazônia. In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W. (Ed.). As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. cap. 2, p. 82-86.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro, 2013a. 212 p.

_____. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Rio de Janeiro, 2013b. 353 p.

GLASER, B. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, United Kingdom, v. 362, p. 187-192, 2007.

GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (*Terra Preta de Índio*). Geochimica et Cosmochimica Acta. Kidlington, v. 82, p. 39-51, 2012.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.W. The "terra preta" phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, Germany ,v. 88, p. 37-41, 2001.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fraction of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 669-678, 2000.

GONZÁLEZ-PEREZ, J.A.; ALMEDROS, G.; ROSA de la, J.M.; GONZÁLEZ-VILA,F.J. Appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental matrices by analytical pyrolysis (Py-GC/MS). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Netherlands, v.109, p.1-8, 2014.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; ALMENDROS, G.; KNICKER, H.The effect of fire on soil organic matter – a review. **Environment International**, United States, v. 30, p. 855-870, 2004.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.;GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, R.; ARIAS, M.E.; RODRIGUEZ, J.; KNICKER, H. Use of multiple biogeochemical parameters to monitor the recovery of soils after forest fires. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.39, p.940-944, 2008.

GUERRA, A.; GASPAR, A.R.; CONTRERAS, S.; LUCIA, L.A.; CRESTINI, C.; ARGYROPOULOS, D.S. On the propensity of lignin to associate: A size exclusion chromatography study with lignin derivatives isolated from different plant species. **Phytochemistry**, England, v.68, p.2570–2583, 2007.

HAMER, U.; RUMPEL, C.; DIGNAC, M.F. Cutin and suberin biomarkers as tracers for the turnover of shoot and root derived organic matter along a chronosequence of Ecuadorian pasture soils. **European Journal of Soil Science**, United Kingdom, p.12, 2012.

HECKENBERGER, M.J.; PETERSEN J.B.; NEVES, E.G. Village size and permanence in Amazonia: two archaeological examples from Brasil. Latin American Antiquity, Washington, v. 10, n. 4, p. 353-376, 1999.

IUSS Working Group WRB, 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soils maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

KAAL, J.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.; ECKMEIER, E.; CASAIS, M.C.; ESTÉVEZ, M.S.; BOADO, F.C. Holocene fire history of black colluvial soils revealed by pyrolysis-GC/MS: a case study from Campo Lameiro (NW Spain). **Journal of Archaeological Science,** Londres, v.35, p.2133-2143, 2008.

KÄMPF, N., KERN, D.C., 2005. O solo como registro de ocupação humana pré-histórica na Amazônia. In: Vidal-Torrado, P., Alleoni, L.R.F., Cooper, M., Silva, A.P., Cardoso, E.J. (Eds.), **Tópicos em Ciência do Solo**. UFV, Viçosa, pp. 277-320.

KERN, D. C.; D'AQUINO, G.; RODRIGUES, T. E.; FRAZÃO, F. J. L.; SOMBROEK W.; MYERS, T. P.; NEVES, E. G. (2003) **Distribution of Amazonian Dark Earths (terra preta) in the Brazilian Amazon. In Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management** (ed. J. Lehmann et al.). Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, pp. 105–124. KERN, D. C.; RUIVO, M. L.; FRAZÃO, F. J. L. *Terra Preta Nova*: The Dream of Wim Sombroek. In: WOODS, W. I.; TEIXEIRA, W.; LEHMANN, J.; STEINER, C.; WINKLERPRINS, A. M. G. A.; REBELLATO, L. (Eds.). Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's vision. New York: Springer, 2009. p. 339-349.

KERN, D.C., KÄMPF, N. O efeito de antigos assentamentos indígenas na formação de solos com Terra Preta Arqueológica na região de Oriximiná-PA. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.13, 219-225, 1989.

KNICKER, H. Pyrogenic organic matter in soil: Its origin and occurrence, its chemistry and survival in soil environmental. **Quaternary International**, Oxford, v. 243; p. 251-263, 2011.

KNICKER, H.; MÜLLER, P.; HILSCHER, A. How useful is chemical oxidation with dichromate for the determination of "Black Carbon" in fire-affected soils? **Geoderma**, Amsterdam, v. 142, p. 178-196, 2007.

KNICKER, H.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; POLVILLO, O.; GONZÁLEZ, J. A.; ALMEDROS, G. Fire-induced transformation of C- and N- forms in different organic soil fractions from a Dystric Cambisol under a Mediterranean pine forest (*Pinus pinaster*). Soil Biology & Biochemistry, Oxford, v.37, p. 701-718, 2005.

LEHMANN, J.; SILVA JR., J.P.; STEINER, C.; NEHLS, T.; ZECH, W.; GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 249, p. 343-357, 2003.

LIMA, H.N.; SCHAEFER, C.E.R.; MELLO, J.W.V.; GILKES, R.J.; KER, J.C. Pedogenesis and pre-Colombian land use of "Terra PretaAnthrosols" ("Indian black earth") of Western Amazonia. **Geoderma**, Oxford, v. 110, p. 1-17, 2001.

LIMA, H.N.; SCHAEFER, C.E.R.; MELLO, J.W.V.; GILKES, R.J.; KER, J.C. Pedogenesis and pre-Colombian land use of "Terra Preta Anthrosols" ("Indian black earth") of Western Amazonia. **Geoderma**, Oxford, v. 110, p. 1-17, 2002.

MACEDO, R. S.; Pedogênese e indicadores pedoarqueológicos em Terra Preta de Índio no município de Iranduba – AM. Tese de doutorado, Escola superior Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2013. 177 p.

MACEDO, R.S. Atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos com horizonte antrópico (Terra Preta de Índio) em áreas de várzea do rio Solimões, AM. 74p. Dissertação (Agronomia Topical), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM. 2009.

MACHADO, P.L.O.A. Fracionamento físico do solo por densidade e granulometria para a quantificação de compartimentos da matéria orgânica do solo – um procedimento para a estimativa pormenorizada do sequestro de carbono pelo solo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 4p (**Comunicado Técnico**), Julho 2002.

MADARI, B.E.; CUNHA, T.J.F.; NOVOTNY, E.H.; MILORI, D.M.B.P.; NETO, L.M.; BENITES, V.M.; COELHO, M.R.; SANTOS, G.A. Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo. In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W. (Ed.). As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. cap. 2, p. 172-188.

MARQUES, F. A.; BUURMAN, P.; SCHELLEKENS, J.; VIDAL-TORRADO, P. Molecular chemistry in humic Ferralsols from Brazilian Cerrado andforest biomes indicates a major contribution from black carbon in the subsoil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Netherlands, v. 113, p.518-528, 2015.

MOREIRA, A. Fertilidade, matéria orgânica e substâncias húmicas em solos antropogênicos da Amazônia Ocidental. **Bragantia**, Campinas, v. 66, n. 2, p. 307-315, 2007.

NAKAMURA, F.M.; GERMANO, M.G.; TSAI, S.M. Capacity of Aromatic Compound Degradation by Bacteria from Amazon Dark Earth. **Diversity**, Basel, v.6, p.339-353, 2014.

NEVES, E.G., PETERSEN, J.B, BARTONE, R.N.; HECKENBERGER, M.J. The timing of terra preta formation in the central Amazon: archaeological data from three sites. In: GLASER, B.; Woods, W.I (Ed.). **Explorations in Amazonian Dark Earths**. Heidelberg, cap. 9, p.125.134, 2003.

NIEROP, K.G.J.; VAN LAGEN, B.; BUURMAN, P. Composition of plant issues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. **Geoderma**, Amsterdam, v. 100, p. 1-24, 2001.

NOVOTNY, E.H.; AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; HAYES, M.H.B. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 41, n. 2, p. 400-405, 2007.

NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; AZEVEDO, E.R.; SOUZA, A.A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C.M.; MANGRICH, A.S. Lessons from the *Terra Preta de Índios* of the Amazon Region for the utilization of charcoal for soil amendment. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo,v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.

NOVOTNY, E.H.; MAIA, C.M.B.F.; CARVALHO, M.T.M.; MADARI, B.E. BIOCHAR: Pyrogenic carbon for agricultural use – a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v.39, p.321-344, 2015.

PINHEIRO,E.F.M.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; MACHADO, P.L.O.A. fracionamento densimétrico da matéria orgânica do solo sob diferentes sistemas de manejo e cobertura vegetal em paty do alferes (RJ). **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v.28, n°4, p.731-737, 2004.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 75, p. 57-134, 2002.

POIRIER, N.; SOHI, S.P.; GAUNT, J.L.; MAHIEU N.; RANDALL, E.W.; POWLSON, D.S.; EVERSHED, R.P. The chemical composition of measurable soil organic matter pools. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.36, p.1174–1189, 2005.

RODRIGUES, T.E.; SANTOS, P.L.; VALENTE, M.A.; BARRETO, W.O.; ARAÚJO, W.S.; MELO, M.E.C.C.M.; DURIEZ, M.A.M. Levantamento semi-detalhado dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras do campo experimental do Caldeirão do CPAA/Embrapa, Iranduba, Amazonas. Rio de Janeiro: Embrapa, 1991. 74 p.

ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B.; VELTHORST, E. Transformations in occluded light fraction organic matter in a clayey oxisol; evidence from 13c-cpmas-nmr and d13c signature. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.811-818, 2004.

SCHMIDT, M.J.; HECKENBERGER, M.J. Formação de Terra Preta na região do Alto Xingú: resultados preliminares. In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W. (Ed.). As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: EmbrapaAmazôniaOcidental, 2009. cap. 2, p. 103-126.

SCHMIDT, M.J.; PY-DANIEL, A.R.; MORAES, C.P.; VALLE, R.B.M.; CAROMANO, C.F.; TEXEIRA, W.G.;BARBOSA,C.A.; FONSECA, J.A.; MAGALHÃES, M.P.; SANTOS,D.S.C.; SILVA, R.S.; GUAPINDAIA, V.L.; MORAES, B.; LIMA, H.P.; NEVES, E.G.; HECKENBERGER, M.J. Dark earths and the human built landscape in Amazonia: awidespread pattern of anthrosol formation. Journal of Archaeological Science, Londres, v.42, p.152-165, 2014.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. **Biology and Fertility of Soils,** Germany, v.26, p.1-5, 1998.

SILVÉRIO, F.O.; BARBOSA, L.C.A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, São Paulo, vol. 31, nº 6, p. 1543-1552, 2008.

SIMONEIT, B.R.T.; ROGGE, W.F.; LANG, Q.R.; JAFFÉ, R. Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (Pinus elliottii). **Chemosphere: Global Change Science,** Oxford, v.2, i.1, p.107–122, 2000.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W.G.; ZECH, W. Slash and Char: An Alternative to Slash and Burn Practiced in the Amazon Basin. In: GLASER, B.; WOODS, W.I. (Ed.). Amazonian Dark Earths: Explorations in space and time. Berlin: Springer, 2004. p. 183-194.

SMITH, N.J.H. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. Annals of the Association of American Geographers, Oxfordshire, v. 70, n. 4, p. 553-566, 1980.

Soil Survey Staff. Keys to Soil Taxonomy, 12 ed. USDA-NRCS, Washington, D.C, USA, 2014.

SOLOMON, D.; LEHMANN, J.; THIES, J.; SCHAFER, T.; LIANG. B.; KINYANGI, J.; NEVES, E.; PETERSEN, J.; LUIZÃO, F.; SKJEMSTAD, J. Molecular signature and sources of biochemical recalcitrance of organic C in Amazonian Dark Earths. **Geochimica et Cosmochimica Acta.** Kidlington, v.71, p. 2285-2298, 2007.

SOMBRÖEK, W.G. **Amazon soils:** a reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region. Wageningen: Centre for Agricultural Publications and Documentation, 1966. 262 p.

SOHI, S.P.; MAHIEU, N.; ARAH, J.R.M.; POWLSON, D.S.; MADARI, B.; GAUNT, J.L.A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1121-1128, 2001.

SCHELLEKENS, J.; BARBERÁ, G.G.; Buurman, P.; PÉREZ-JORDÀ, G.; MARTÍNEZ-CORTIZAS. A. Soil organic matter dynamics in Mediterranean A-horizons—The useof analytical pyrolysis to ascertain land-use history. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Netherlands, v.4, p.287-298, 2013.

SCHELLEKENS, J.; BARBERÁ, G.G.; Buurman, P. Potential vegetation markers – analytical pyrolysis of modern plant species representative of Neolithic SE Spain. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Netherlands, v.40, i.1, p.365-379, 2012.

TEIXEIRA, W.G.; MARTINS G.C.; LIMA, H.N. An Amazonian Dark Earth profile description from a site located in the floodplain (várzea) in the Brazilian Amazon. *Pueblos y paisajes antiguos de la selva Amazónica*, eds Morcote G, Mora S, Franky C (Universidad Nacional de Colombia-Taraxacum, Washington D.C.) pp 293-300, 2006.

TEGELAAR, E.w.; HOLLMAN, G.; VAN-DER-VEGT, P.; DE LEEUW, J.W.; HOLLOWAY, P.J. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). **Organic Geochemistry**, Oxford, v.23, n°3, p.239-250, 1995.

TAUBE, P.S.; HANSEL, F.A.; MADUREIRA, L.A.S.; TEIXEIRA, W.G. Organic geochemical evaluation of organic acids to assess anthropogenic soil deposits of Central Amazon, Brazil. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 58, p. 96-106, 2013.

TEIXEIRA, W. G., ARRUDA, W., LIMA, H. N., IWATA, S. A. and MARTINS G. C. (2008) **Building a digital soil data base of the Solimões River Region in the Brazilian Central Amazon.** In Digital Soil Mapping with Limited (ed. D. L. DataMendonça-Santos). Springer, Berlin, pp. 327–336.

TEIXEIRA, W.G.; MARTINS, G.C.; MACEDO, R.S.; NEVES JUNIOR, A.F.; MOREIRA, A.; BENITES, V.M.; STEINER, C. As propriedades físicas e hídricas dos horizontes Antrópicos das Terras Pretas de Índio na Amazônia Central. In: TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W. (Ed.). As Terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: UFAM, 2010. p. 225-241.

VANCAMPENHOUT, K.; WOUTERS, K.; CAUS, A.; BUURMAN, P.; SWENNEN, R.; DECKERS, J. Fingerprinting of soil organic matter as a proxy for assessing climate andvegetation changes in last interglacial palaeosols (Veldwezelt, Belgium). **Quaternary Research**, San Diego, v.69, p.145-162, 2008.

VON-LUTZOW, M.; KÖGEL-KNABNER, I.; EKSCHMITT, K.; FLESSA, H.; GUGGENBERGER, G.; MATZNER, E.; MARSCHNER, B. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v.39, p.2183-2207, 2007.

WATTEL-KOEKKOEK, E.J.W.; VAN GENUCHTEN, P.P.L.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma**, Oxford, v.99, p.27–49, 2001.

WINKLERPRINS, A.M.G.A., 2009. Sweep and char and the creations of Amazonian Dark Earths in homegardens. In: Woods, W.I. (Ed.), **Amazonian Dark Earths**: Wim Sombroek's Vision. Springer, Berlin, pp. 205-211.

WOODS, W.I.; DENEVAN, W. Discovery, study, and bibliography of Amazonian Dark Earths, 1870s-1979s. In: HERLIHY, P.H.; REVELS, C.S. (Ed.). Ethno and historical geographic studies in Latin America. Baton Rouge: Geoscience Publications, 2006. p. 283-298.

ZECH, W.; HAUMAIER, L.; HEMPFLING, R. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. In: MCCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOLM, R.L.; BLOOM, P.R. **Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings**. Madison: ASA, SSSA, 1990. p. 187-201.

ZECH,W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.; MILTNER, A.; SCHROTH, G.; Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Oxford, v79, p. 117-161, 1997.

ANEXO

Classificação dos perfis estudados de acordo com Macedo (2013)

Perfil 1

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – ARGISSOLO AMARELO Eutrófico A antrópico, fase floresta equatorial subperenifólia, relevo plano, declividade de 3%, bem drenado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO – PAd.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – A 90 m da sede do Campo Experimental do Caldeirão na Embrapa/CPAA. Iranduba (AM).

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em perfil de trincheira com declive de 3%, sob floresta secundária.

LITOLOGIA – Argilito. FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Alter do Chão. CRONOLOGIA – Cretáceo/Terciário. MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos argilosos cauliníticos. PEDREGOSIDADE – Não pedregosa. ROCHOSIDADE – Não rochosa. RELEVO LOCAL – Plano. RELEVO REGIONAL – Plano e suave ondulado. EROSÃO – Não aparente. DRENAGEM – Bem drenado. VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta equatorial subperenifólia. USO ATUAL – Floresta secundária. CLIMA – Ami, da classificação de Köppen.

Au1 0-40 cm – preto (10YR 2/1, úmida) e cinzento muito escuro (10YR 3/1, seca); franco argiloarenoso; fraca média blocos subangulares que se desfazem em fraca pequena e muito pequena granular; ligeiramente dura, muito friável, não plástica e não pegajosa; transição ondulada e clara.

Au2 40-71 cm – cinzento muito escuro (10YR 3/1, úmida); mosqueado comum pequeno e médio distinto, bruno-amarelado-escuro (10YR 4/4 e 4/6, úmida); argilo-arenosa; fraca média blocos subangulares que se desfazem em fraca pequena granular; ligeiramente dura, friável, plástica e pegajosa; transição ondulada e gradual.

Au3 71-90 cm – bruno-escuro (10YR 3/3, úmida); argilo-arenosa; fraca média blocos subangulares que se desfazem em fraca pequena e muito pequena granular; cerosidade comum e fraca; ligeiramente dura, friável, plástica e pegajosa; transição ondulada e clara.

Au4 90-105 cm – bruno-amarelado-escuro (10YR 4/4, úmida); argiloso; moderada média e grande blocos angulares que se desfazem em moderada pequena granular; cerosidade comum e fraca; ligeiramente dura, ligeiramente dura, friável a firme, plástica e pegajosa; transição ondulada e clara.

Au5 105-130 cm-bruno-amarelado-escuro (10YR 3/4, úmida); argiloso; moderado a forte grandes e muito grandes blocos subangulares que se desfazem em moderado a forte muito pequena granular; ligeiramente dura friável a firme, plástica e pegajosa; transição ondulada e abrupta.

Bt1 130-165 cm – bruno-amarelado (10YR 5/6, úmida); mosqueado pouco, pequeno e distinto, brunoamarelado-escuro (10YR 4/4, úmida); muito argiloso; fraca média e grande blocos angulares que se desfazem em fraca pequena granular; cerosidade comum e fraca; dura, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e difusa.

Bt2 165-200 cm+ – bruno-forte (7,5YR 5/8, úmida); muito argiloso; fraca média e grande blocos subangulares que se desfazem em fraca pequena granular; dura, friável a firme, muito plástica e muito pegajosa.
Perfil 2

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – PLINTOSSOLO ARGILÚVICO Eutrófico A antrópico, fase floresta equatorial subperenifólia, relevo plano, declividade de 3%, moderadamente drenado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO - FFc.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – A 150 m da sede do Campo Experimental do Caldeirão na Embrapa/CPAA. Iranduba (AM).

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em perfil de trincheira com declive de 3%, sob floresta secundária.

LITOLOGIA – Argilito.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Alter do Chão.

CRONOLOGIA - Cretáceo/Terciário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos argilosos cauliníticos.

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa.

ROCHOSIDADE - Não rochosa.

RELEVO LOCAL – Plano.

RELEVO REGIONAL – Plano e suave ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM - Moderadamente drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta equatorial subperenifólia.

USO ATUAL – Floresta secundária.

CLIMA – Ami, da classificação de Köppen.

Au1 0–22 cm –preto (10YR 2/1, úmida); fraca pequena blocos angulares que se desfazemem fraca muito pequena granular; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição irregular e clara.

Au2 22-48 cm – bruno-escuro (10YR 3/3, úmida); moderada média blocos angulares; ligeiramente dura, friável, plástica e pegajosa; transição irregular e gradual.

AB 48-60 cm – bruno-amarelado-escuro (10YR 4/6, úmida); moderada média, grande e muito grande blocos angulares; ligeiramente dura/dura, friável, plástica e pegajosa; transição irregular e clara. Btf 60-100 cm – bruno-amarelado (10YR 5/4, úmida); mosqueado abundante médio e proeminente, vermelho (2,5YR 4/8, úmida) e comum médio e proeminente, vermelho (10R 5/8, úmida); moderada média, grande e muito grande blocos angulares; dura, friável, muito plástica e muito pegajosa; transição ondulada e gradual.

Btfc 100-180 cm+ – bruno- amarelado (10YR 5/8, úmida); mosqueado abundante, médio e proeminente, vermelho (10R 5/8 e 2,5YR 4/8, úmida); moderada média, grande e muito grande blocos angulares; dura, friável, muito plástica e muito pegajosa.

Perfil 3

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico, A moderado, fase floresta equatorial subperenifólia, relevo plano, declividade de 2%, bem drenado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO – PAd.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – A 2.000 m da sede do Campo Experimental do Caldeirão na Embrapa/CPAA. Iranduba (AM).

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em perfil de trincheira com declive de 2%, sob floresta secundária.

LITOLOGIA – Argilito.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Alter do Chão.

CRONOLOGIA - Cretáceo/Terciário.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos argilosos cauliníticos.

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa.

ROCHOSIDADE – Não rochosa.

RELEVO LOCAL – Plano.

RELEVO REGIONAL – Plano e suave ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM - Bem drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta equatorial subperenifólia.

USO ATUAL – Floresta secundária.

CLIMA – Ami, da classificação de Köppen.

A 0-5 cm – bruno amarelado escuro (10YR 3/4, úmida); franco argilo-arenoso; fraca média blocos subangulares que se desfazem em fraca pequena e muito pequena granular; cerosidade ausente; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica, ligeiramente pegajosa; plana e clara.

AB 5-38 cm – bruno (10YR 4/3, úmida); argila arenosa; fraca média blocos subangulares que se desfazem em fraca média granular; cerosidade pouca e fraca; ligeiramente dura, friável, muito plástica e ligeiramente pegajosa; plana e clara.

BA 38-60 cm – bruno amarelado escuro (10YR 4/4, úmida); argila arenosa; fraca média blocossubangulares que se desfazem em fraca média granular; cerosidade pouca e fraca; ligeiramente dura, friável, muito plástica e pegajosa; plana e gradual.

Bt1 60-110 cm –bruno amarelado (10YR 5/6, úmida); muito argiloso; moderada grande/muito grande blocos angulares que se desfazem em fraca média angular; cerosidade pouca e fraca; ligeiramente firme, friável a firme, muito plástica, muito pegajosa; plana e gradual.

Bt2 110-155 cm – bruno forte (7,5 YR 5/6, úmida); muito argiloso; forte grande blocos angulares que se desfazem em moderado grande/muito grande blocos angulares; cerosidade pouca e fraca; ligeiramente firme, friável a firme, muito plástica e muito pegajosa; plana e gradual.

Bt3 155-190 cm – vermelho amarelado (5YR 5/6, úmida); muito argiloso; forte grande blocos angulares que se desfazem em moderado grande/muito grande blocos angulares; cerosidade pouca e fraca; ligeiramente firme, friável a firme, muito plástica e muito pegajosa.