

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - CFM

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Paulo Sérgio Taube Júnior

**CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DE SOLOS
ANTROPOGÊNICOS DA ESTAÇÃO
EXPERIMENTAL DO CALDEIRÃO (IRANDUBA,
AM-BRASIL)**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Co-Orientado: Dr. Fabrício Augusto Hansel

Florianópolis

2013

Paulo Sérgio Taube Júnior

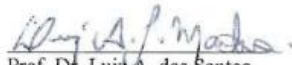
**CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DE SOLOS
ANTROPOGÊNICOS DA ESTAÇÃO
EXPERIMENTAL DO CALDEIRÃO (IRANDUBA,
AM-BRASIL)**

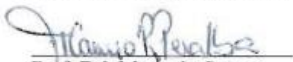
Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 15 de março de 2013.

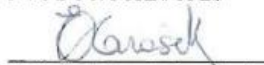
Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa


Banca Examinadora

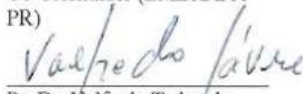

Prof. Dr. Luiz A. dos Santos
Madureira
Orientador QMC/CFM/UFSC


Prof. Drª. Maria do Carmo
Ruaro Peralba
Relatora DQI/Q/UFGRS


Prof. Dr. Renato Rodriguez
Neto DOC/CCHN/UFES


Prof. Dr. Eduardo Carasek da
Rocha QMC/CFM/UFSC


Dr. Fabricio Augusto Hansel
Co-Orientador (EMBRAPA-
PR)


Pr. Dr. Valfredo Tadeu de
Fávare QMC/CFM/UFSC


Pr. Drª. Cristiane Luiza Jost
QMC/CFM/UFSC

PAULO SÉRGIO TAUBE JÚNIOR

CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DE SOLOS
ANTROPOGÊNICOS DA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL
DO CALDEIRÃO (IRANDUBA, AM-BRASIL).

Tese de doutorado apresentada
como requisito parcial na obtenção do
grau de doutor em química analítica.

Curso de pós-graduação em
química.

Departamento de Química.
Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas.

Universidade Federal de Santa
Catarina.

FLORIANÓPOLIS
2013

AGRADECIMENTOS

- ❖ Primeiramente agradeço a Deus pela vida e pelas bênçãos que recebi e recebo todos os dias.
- ❖ À minha esposa Dairlane que tanto nos momentos felizes quanto nos momentos difíceis, foi amorosa, compreensiva e me incentivou sempre. Por ser meu alicerce e meu refúgio.
- ❖ À minha mãe, meu pai e meu irmão que apesar da distância sempre estiveram comigo, me apoiando. Aos meus avôs que apesar de não estarem mais comigo, sempre foram minha inspiração.
- ❖ Aos demais familiares cuja saudade foi ferramenta impulsora para enfrentar toda e qualquer adversidade.
- ❖ Ao Prof. Madureira e ao Fabricio que me acolheram num momento difícil me dando uma chance de recomeçar meu doutorado. Pelo conhecimento em geoquímica e confiança que depositaram em mim.
- ❖ Aos amigos Marcelo, Danúbia e Tiago que desde os primeiros passos na UFSC estiveram juntos comigo. Aos amigos Rodrigo pelos jogos de PES ao fim de um dia estressante. Ao amigo Luciano pelas conversas e conselhos.
- ❖ Aos amigos do Lab. 214 e 216: Luiz, Eduardo, César, Leila, Vanessa, Felipe, Rafael, Alessandra, Bruno, Vitor, Corinthiano, Simon, Morgana, Kalya, Patricia, Ale, Daiana. Especialmente aos amigos Martinho, Giovana, Pedro, Luciano, Camilla, Vânia pelas discussões relevantes sobre geoquímica.
- ❖ À Central de Análises, especialmente ao amigo Renato, que sempre esteve disposto a me ajudar.
- ❖ À CNPQ, CAPES e a EMBRAPA pelo apoio financeiro.
- ❖ A todos os funcionários do Depto. de Química, em especial aos amigos Jadir e Graça.

SUMÁRIO

<i>LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES</i>	i
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	Iii
<i>LISTA DE TABELAS</i>	Xi
<i>RESUMO</i>	xiii
<i>ABSTRACT</i>	xv
<i>1. INTRODUÇÃO</i>	01
<i>1.1. Solos antropogênicos na Amazônia</i>	01
<i>1.1.1. Descrição</i>	02
<i>1.2. Matéria orgânica</i>	08
<i>1.3. Biogeoquímica orgânica em solos</i>	09
<i>1.3.1. Lignina</i>	10
<i>1.3.2. Cutina e suberina</i>	11
<i>1.3.3. Lipídios</i>	12
<i>1.4. Biogeoquímica orgânica em solos arqueológicos</i>	13
<i>2. JUSTIFICATIVA E HIPÓTESES</i>	25
<i>3. OBJETIVOS</i>	27
<i>3.1. Objetivo Geral</i>	27
<i>3.2. Objetivos Específicos</i>	27
<i>4. MATERIAIS E MÉTODOS</i>	29
<i>4.1. Local de Estudo</i>	29
<i>4.2. Procedimento de Amostragem</i>	30
<i>4.3. Solos estudados</i>	30
<i>4.4. Reagentes e solventes</i>	39
<i>4.5. Limpeza da vidraria</i>	40
<i>4.6. Preparo das amostras</i>	41
<i>4.7. Quantificação</i>	41
<i>4.8. Extração das frações lipídicas</i>	41
<i>4.8.1. Fração livre (E1)</i>	42
<i>4.8.2. Fração alcalina (E2)</i>	43
<i>4.8.3. Fração ácida (E3)</i>	43
<i>4.9. Derivatização</i>	44
<i>4.10. Cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas</i>	44
<i>4.11. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (PI-GC-MS)</i>	45

4.11.1. Programa de temperatura do pirolisador.....	46
4.11.2. Programa de temperatura do cromatógrafo.....	46
4.12. Termoquimólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (THM-GC-MS).....	46
4.12.1. Programa de temperatura do pirolisador.....	46
4.12.2. Programa de temperatura do cromatógrafo.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1. Fração livre.....	49
5.1.1. Ácidos.....	49
5.1.1.1. Ácidos monocarboxílicos de cadeia linear saturada.....	49
5.1.1.2. Ácidos monocarboxílicos de cadeia ramificada saturada.....	62
5.1.1.3. Ácidos monocarboxílicos de cadeia linear insaturada.....	63
5.1.2. Álcoois.....	64
5.1.3. Esteróis.....	74
5.1.4. Hidroxiácidos.....	75
5.2. Fração alcalina (“HO ⁻ -lábil”).....	80
5.2.1. Ácidos.....	80
5.2.2. Hidroxiácidos.....	97
5.2.3. Diácidos.....	101
5.2.4. Dihidroxiácidos.....	106
5.2.5. Ácidos aromáticos.....	111
5.2.6. Esteróis (ácidos biliares) e ácido fosfórico.....	115
5.3. Fração ácida (“H ⁺ -lábil”).....	120
5.3.1. Ácidos.....	120
6. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectroscopia de massas (PI-GC-MS) e Termoquimólise acoplada a cromatografia gasosa (THM-GC-MS).....	127
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	145
8. Referências Bibliográficas.....	149

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

TPI: Terras Pretas de Índio

A.C: antes de Cristo

D.C: depois de Cristo

CTC: capacidade de troca de cátions

TM: Terra Mulata

pH: potencial hidrogeniônico

MO: matéria orgânica

BM: biomassa bacteriana

DNA: ácido desoxirribonucleico

GC: Cromatografia Gasosa

GC-MS: Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

Ac: ácido alcanóico (ácido monocarboxílico)

$\delta^{13}\text{C}$: Razão isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{amostra}} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{padrão}}) / {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{padrão}}]$ por mil), padrão vPDB (*Bellemintella americana*), atribuído como valor zero.

NMR: ressonância magnética nuclear

IR: Infravermelho

HT GC: Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura

HT GC-MS: Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura acoplada a Espectrometria de Massas

GC-C-IR MS: Cromatografia Gasosa com Combustão e Razão isotópica por Espectrometria de Massas

PI-GC: pirólise acoplada à cromatografia gasosa

PI-GC-MS: pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas

THM-GC-MS: Termólise e metilação *in situ* seguida por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas

HPLC APCI-MS: cromatografia líquida de alta eficiência seguida da interface de ionização química em pressão atmosférica acoplada à espectrometria de massas

Lista de Siglas e Abreviaturas

P:E: proporção entre os ácidos palmíticos e esteáricos

ETL: extrato total de lipídios

DCM: diclorometano

BSTFA: *N,O*-bis (trimetilsilil)trifluoracetamida

HPA: hidrocarbonetos poliaromáticos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fotos de perfis de solo com a presença de horizontes A antrópicos, TPI próxima ao rio Urubu (a) e próxima ao rio Preto da Eva (b), em comparação com o horizonte A incipiente típico dos Latossolos Amarelos (c), classe de solo dominante na Amazônia Central.....	1
Figura 2 – Localização de sítios arqueológicos com Terra Preta na Amazônia.....	6
Figura 3 - Esquema ilustrativo da estratificação de biomarcadores de lignina relacionando a vegetação com fatores climáticos. Abreviações: V – fenóis derivados da vanila; S – fenóis derivados da siringila e C – fenóis derivados da cinamila. R₁ = CHO , CO e COOH ; R₂ = OCH₃	11
Figura 4 – Classes de lipídios encontrados em solos, na sua maior parte contribuição de plantas vasculares (A , B , C , e D), com as estruturas 2a , 2b e 2c com origem na ação bacteriana no solo e as 1a e 3a , 3b e 3c em animais. Os compostos 2 e 3 são os 5 α (H) e 5 β (H) - estanóis, respectivamente.....	14
Figura 5 - Classes de lipídios encontrados em membranas de bactérias arqueobactérias (A), eubactérias (B) e compostos orgânicos indicativos de atividade bacteriana, β -hidroxiácidos (C), além do composto de origem para vários bacteriohopanóides (D).....	16
Figura 6 - Compostos comumente encontrados em fragmentos de cerâmica arqueológica devido as transformações dos lipídios pré-deposição (uso) e pós-deposição (soterramento), no qual (A) ácidos graxos de cadeia curta - ácido nonanóico, (B) α,ω - ácidos dicarboxílicos – ácido azaleico, (C) di-hidroxiácidos – ácido 9,10 – di-hidroxiocadecanóico, (D) mono-	21

Lista de Figuras

hidroxiácidos - ácido 9 – hidroxiocetadecanóico, (E) γ -lactona - γ -octadecanolactona e (F) cetona – heneitriancontan-16-ona.....	
Figura 7 – Localização do município de Iranduba – AM.....	29
Figura 8 – Perfil do argissolo amarelo distrófico adjacente a Estação Experimental do Caldeirão (Argissolo 1).....	31
Figura 9 – Perfil do argissolo amarelo localizado em uma área de floresta secundária adjacente a Estação Experimental do Caldeirão (Argissolo 2).....	32
Figura 10 – Perfil do solo antropogênico (<i>Terra Preta de Índio</i>) encontrado em local de floresta secundária (TPI 1).....	33
Figura 11 – Perfil do solo antropogênico (<i>Terra Preta de Índio</i>) localizado próximo a local de habitação dos povos pré-colombianos (local de lixeira) (TPI 2).....	34
Figura 12 – Perfil do solo antropogênico (<i>Terra Preta de Índio</i>) localizado em local distante das habitações dos povos pré-colombianos (local de floresta) (TPI 3).	35
Figura 13 – Perfil do solo antropogênico (<i>Terra Preta de Índio</i>) localizado próximo a local de sepultamento dos povos pré-colombianos (TPI 4).....	36
Figura 14 – Perfil do solo antropogênico (<i>Terra Mulata</i>) localizado numa floresta secundária (TM 1)...	37
Figura 15 – Perfil do solo antropogênico (<i>Terra Mulata</i>) localizado numa floresta secundária (TM 2)...	38
Figura 16 – Perfil do solo antropogênico (<i>Terra Mulata</i>) localizado numa floresta secundária (TM 3)...	39
Figura 17 - Fluxograma mostrando como as extrações dos sedimentos foram realizadas.....	42
Figura 18 – Íons fragmentos característicos da fragmentação de ácidos monocarboxílicos lineares saturados na forma de ésteres metílicos.....	50
Figura 19 – Cromatogramas referentes às frações ácidas “livres” (A) TPI (56-84 cm) e (B) TM 1 (20-40	51

Lista de Figuras

cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	
Figura 20 – Cromatogramas referentes às frações ácidas “livres” (C) Argissolo 1 (38-55 cm) e (D) TPI 2 (22-38 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	52
Figura 21 – Cromatogramas referentes às frações ácidas “livres” (E) TPI 3 (22-48 cm) e (F) TPI 4 (20-44 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	53
Figura 22 – Cromatogramas referentes às frações ácidas “livres” (G) TM 2 (14-40 cm) e (H) TM 3 (21-31 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	54
Figura 23 – Cromatograma referente à fração ácida “livre” (I) Argissolo 2 (20-40 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	55
Figura 24 – Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos na fração ácida "livre" dos solos: Argissolo 1 e Argissolo 2.....	59
Figura 25 – Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos na fração ácida "livre" dos solos: TPI 1 e TPI 2.....	60
Figura 26 – Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos na fração ácida "livre" dos TPI 3 e TPI 4....	61
Figura 27 – Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos na fração ácida "livre" dos solos: TM 1, TM 2 e TM 3.....	62
Figura 28 - Distribuição Relativa (%) dos álcoois	71

Lista de Figuras

saturados na fração "livre" dos solos: Argissolo 1 e Argissolo 2.....	
Figura 29 - Distribuição Relativa (%) dos álcoois saturados na fração "livre" dos solos: TPI 1 e TPI 2.....	72
Figura 30 - Distribuição Relativa (%) dos álcoois saturados na fração "livre" dos solos: TPI 3 e TPI 4.....	73
Figura 31 - Distribuição Relativa (%) dos álcoois saturados na fração "livre" dos solos: TM 1, TM 2 e TM 3.....	74
Figura 32 - Espectro de massas do colesterol na forma de éster metílico-trimetilsilil éter obtido no solo TPI (56-84 cm).....	75
Figura 33 - Distribuição Relativa (%) dos ω -hidroxiácidos na fração ácida "livre" dos solos TPI 1 e TPI 2.....	77
Figura 34 - Distribuição Relativa (%) dos ω -hidroxiácidos na fração ácida "livre" dos solos TPI 3 e TPI 4.....	78
Figura 35 - Distribuição Relativa (%) dos ω -hidroxiácidos na fração ácida "livre" dos solos Argissolo 2, TM 2 e TM 3.....	79
Figura 36 - Cromatogramas referentes às frações ácidas "HO ⁻ -lábil" (A) TPI 1 (56-84 cm) e (B) TM 1 (20-40 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	81
Figura 37 - Cromatogramas referentes às frações ácidas "HO ⁻ -lábil" (C) Argissolo 1 (38-55 cm) e (D) TPI 2 (38-55 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	82
Figura 38 - Cromatogramas referentes às frações "HO ⁻ -lábil" (E) TPI 3 (22-48 cm) e (D) TPI 4 (20-44 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos	83

Lista de Figuras

ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	
Figura 39 – Cromatogramas referentes às frações “HO ⁻ -lábil” (G) TM 2 (14-40 cm) e (H) TM 3 (0-21 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	84
Figura 40 – Cromatograma referente à fração “HO ⁻ -lábil” (I) Argissolo 2 (20-40 cm). ■- ácidos <i>n</i> -alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.....	85
Figura 41 – Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos na fração "HO ⁻ -lábil" dos solos: Argissolo 1 e Argissolo 2.....	90
Figura 42 – Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos na fração "HO ⁻ -lábil" dos solos: TPI 1 e TPI 2.....	91
Figura 43 – Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos na fração "HO ⁻ -lábil" dos solos: TPI 3 e TPI 4.....	92
Figura 44 – Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos na fração "HO ⁻ -lábil" dos solos: TM 1, TM 2 e TM 3.....	93
Figura 45 – Espectro de massas dos ácidos 9,10-dihidroxiocetadecanóico (A) e 9,10-dihidroxiicosanóico (B) obtidos no solo TPI (36-56 cm).....	107
Figura 46 – Espectro de massas dos ácidos 9,16-dihidroxihexadecanóico (A) e 10,16-dihidroxihexadecanóico (B) obtidos no solo TPI (36-56 cm).....	107
Figura 47 - Estrutura dos biliácidos detectados na forma de ésteres metílicos trimetilsilil éteres: (A)	117

Lista de Figuras

ácidos litocólico, LC; (B) Ácido desoxicólico, DOC; (C) Ácido quenodesoxicólico, CDOC e (D) Ácido cólico, C.....	
Figura 48 - Espectro de massas dos ácidos litocólico (A) e desoxicólico (B) na forma de éster metílico-trimetilsilil éter obtido no solo TPI (56-84 cm).....	118
Figura 49 - Espectro de massa do tris(trimetilsil) fosfato obtido no solo TPI 1 (56-84 cm).....	120
Figura 50 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos nas frações: (A) livre; (B) alcalina ("HO- -lábil") e (C) ácida ("H+ -lábil") do argissolo 2.....	124
Figura 51 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos nas frações: (A) livre; (B) alcalina ("HO- -lábil") e (C) ácida ("H+ -lábil") do solo TPI 2.....	125
Figura 52 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos <i>n</i> -alcanóicos nas frações: (A) livre; (B) alcalina ("HO- -lábil") e (C) ácida ("H+ -lábil") do solo TM 2.....	126
Figura 53 - Contribuição na área total dos picos identificados (%) relativa às classes de lipídios detectados, bem como os principais compostos detectados dentro de cada classe, para a PI-GC-MS do argissolo 1.....	132
Figura 54 - Contribuição na área total dos picos identificados (%) relativa as classes de lipídios detectados, bem como os principais compostos dentro de cada classe, para a PI-GC-MS do solo arqueológico (TPI 1).....	133
Figura 55 - Contribuição na área total dos picos identificados (%) relativa às classes de lipídios detectados, bem como os principais compostos dentro de cada classe, para a THM-GC-MS do argissolo 1 (A, C, E e G) e do solo arqueológico TPI 1 (B, D, F e H).....	141
Figura 56 - Contribuição na área total dos picos identificados (%) relativa as classes de lipídios detectados, bem como os principais compostos dentro	142

Lista de Figuras

de cada classe, para a THM-GC-MS do argissolo 1 (A e C) e do solo arqueológico TPI 1 (B e D).....

Lista de Figuras

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição dos horizontes do solo Argissolo 1.....	30
Tabela 2 – Descrição dos horizontes do solo Argissolo 2.....	31
Tabela 3 – Descrição dos horizontes do solo TPI 1.....	32
Tabela 4 – Descrição dos horizontes do solo TPI 2.....	33
Tabela 5 – Descrição dos horizontes do solo TPI 3.....	34
Tabela 6 – Descrição dos horizontes do solo TPI 4.....	35
Tabela 7 – Descrição dos horizontes do solo TM 1.....	36
Tabela 8 – Descrição dos horizontes do solo TM 2.....	37
Tabela 9 – Descrição dos horizontes do solo TM 3.....	38
Tabela 10 – Reagentes e solventes utilizados.....	30
Tabela 11 – Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos presentes na fração ácida “livre” dos solos estudados.....	56
Tabela 12 – Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos álcoois saturados presentes no extrato “livre” dos solos estudados.....	66
Tabela 13 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos na fração alcalina dos solos estudados.....	87
Tabela 14 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos monoinsaturados, presentes na fração ácida “HO ⁻ -lábil” dos solos estudados.....	95
Tabela 15 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ω -hidroxiácidos, presentes na fração “HO ⁻ -lábil” dos solos estudados.....	99
Tabela 16 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos dicarboxílicos presentes na fração “HO ⁻ -lábil” dos solos estudados.....	104
Tabela 17 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$)	110

Lista de Tabelas

dos dihidroxiácidos presentes na fração “HO ⁻ -lábil” dos solos estudados.....	
Tabela 18 - Distribuição semi quantitativa (em µg g ⁻¹) dos ácidos aromáticos presentes na fração “HO ⁻ -lábil” dos argissolos 1 e 2, solos TPI 1, 2, 3 e 4 e TM 1 e 2.....	113
Tabela 19 - Distribuição semi quantitativa (em µg g ⁻¹) dos ácidos aromáticos presentes na fração “HO ⁻ -lábil” do solo TM 3.....	115
Tabela 20. Distribuição semi quantitativa (em µg g ⁻¹) dos ácidos biliares e ácido fosfórico presentes na fração “HO ⁻ -lábil” dos solos TPI.....	118
Tabela 21 - Distribuição semi quantitativa (em µg g ⁻¹) dos ácidos monocarboxílicos saturados na fração ácida dos solos estudados.....	122
Tabela 22 - Principais compostos observados na PI-GC-MS com seus respectivos fragmentos iônicos (<i>m/z</i>) e grupo pertencente.....	127
Tabela 23 – Principais compostos observados na THM-GC-MS com seus respectivos fragmentos iônicos (<i>m/z</i>), tempo de retenção e grupo pertencente..	131
Tabela 24 - Principais derivados da lignina identificados na termoquimólise dos argissolo 1 e solo TPI 1.....	134
Tabela 25 – Contribuição relativa à área total dos picos detectados (%) para cada ácido monocarboxílico saturado observada na termólise dos argissolo 1 e solo TPI 1.....	137
Tabela 26 – Contribuição relativa a área total dos picos detectados (%) para cada ácido monocarboxílico ramificado e insaturado observada na termólise dos argissolo 1 e solo TPI 1.....	138
Tabela 27 - Contribuição relativa à área total dos picos detectados (%) para cada ácido monocarboxílico ramificado e insaturado observada na termólise dos argissolo 1 e solo TPI 1.....	139

RESUMO

Os solos de Terra Preta de Índio (TPI) e Terra Mulata (TM) são solos antropogênicos, encontrados na região Amazônica, ricos em matéria orgânica (MO) estável. Considerando que o conhecimento sobre a formação e incorporação de MO nestes solos vem sendo investigada recentemente, e que análises geoquímicas orgânicas revelaram-se ferramentas interessantes para a investigação das fontes de MO em solos, o objetivo deste estudo é investigar e comparar a distribuição de compostos orgânicos (principalmente lipídios) preservados nas frações “livres”, “alcalinas” e “ácidas” de quatro solos TPI, três solos TM e dois solos adjacentes (argissolos) da Estação Experimental do Caldeirão, Iranduba-AM, Brasil.

Os principais compostos detectados em todas as frações de todos os solos foram: ácidos monocarboxílicos *n*-saturados, ramificados e insaturados, hidroxíácidos e álcoois (álcoois lineares *n*-saturados). Na fração alcalina foram detectados também diácidos e dihidroxíácidos (principalmente derivados da suberina) e ácidos aromáticos derivados da lignina/suberina em todos os solos, bem como 5 α -colesterol, ácidos biliares e ácido fosfórico apenas nos solos TPI. Em geral, as análises dos compostos orgânicos (lipídios) nas frações “livre”, “alcalina” e “ácida” são complementares e, juntas fornecem informações valiosas sobre a incorporação de MO nos solos TPI e TM. Diferentes distribuições de ω -hidroxíácidos, ácidos biliares, diácidos, dihidroxíácidos e ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanóico mostraram uma origem distinta para os solos antropogênicos estudados. A influência da vegetação moderna nestes solos antropogênicos foi detectada apenas no topo dos perfis (superfície).

A presença do colesterol e dos ácidos biliares apenas nos solos TPI, é um forte indicativo da incorporação de fezes e/ou mesmo restos humanos a esses solos.

Resumo

Os dados obtidos através da pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (PI-GC-MS) e da termoquimólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (THM-GC-MS) mostraram poucas diferenças entre a composição dos solos TPI e do solo adjacente. Porém, esses resultados juntamente aos obtidos para os lipídios extraíveis auxiliaram na determinação da origem da matéria orgânica incorporada aos solos.

ABSTRACT

Terra Preta de Índio (TPI) and Terra Mulata (TM) soils are anthropogenic soils from the Amazon region, rich in stable organic matter (OM). Considering that the knowledge about the formation and incorporation of OM on these soils has recently been investigated, and that geochemical analysis has been revealed as an interesting tool for the investigation of the sources of OM in soils, the aim of this study is to investigate and to compare the distribution of organic compounds (mainly lipids) preserved in the “free”, “alkaline” and “acid” fractions of four TPI soils, three TM soils and two adjacent soils (untilsoil) of the Caldeirão Experimental Station, Iranduba-AM, Brazil.

The main compounds detected in all fractions of the all soils were: alkanolic acid n-saturated, ramified and unsaturated, hydroxyacids and alkanols (alcohols n-saturated). In the “alkaline” fraction were also detected dialkanolic diacids and dihydroxyacids (mainly suberine-derivatives) and aromatic acids lignin/suberine derivatives in all the soils, as well as 5 α -cholesterol, bile acids and phosphoric acid only in the TPI soils. In general, the analysis of the organic compounds (lipids) in the three fractions (“free”, “alkaline” and “acid”) were complementary and, together they provided valuable information about the OM incorporation in the TPI and TM soils. Different distributions of ω -hydroxyacids, bile acids, dialkanolic diacids, dihydroxyacids and 9(10),16-dihydroxyhexadecanoic acid showed a distinct genesis for the anthropogenic soils studied. The influence of the modern vegetation in these anthropogenic soils was detected only in the top of the profile (surface).

The presence of the 5 α -cholesterol and the bile acids only in the TPI soils is an indicative of the incorporation of feces and/or even humans remains in these soils. The data obtained through the pyrolysis coupled to the gas

Abstract

chromatography and the mass spectrometry (Py-GC-MS) and thermochemolysis coupled to the gas chromatography and the mass spectrometry (THM-GC-MS) showed few differences among the composition of the TPI and the adjacent soils. However, these resulted together with the data obtained of the lipids extracted aided in the determination of the origin of the OM input at the soils.

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Solos antropogênicos na Amazônia

Terras Pretas de Índio (TPI) é a denominação regional para os solos de origem antrópica que apresentam horizontes superficiais de coloração escura, que ocorrem principalmente na Amazônia (Figura 1), cujo início da formação varia entre 500 anos antes de Cristo (A.C) e o primeiro milênio depois de Cristo (D.C) (Neves, 2008; Petersen *et al.*, 2001). As TPI apresentam uma elevada fertilidade natural, contrastando com os solos adjacentes, destacando-se os elevados teores de fósforo, cálcio, zinco e manganês (Sombroek, 1966; Costa e Kern, 1999; Lehmann *et al.*, 2003; Glaser, 2007; Falcão *et al.*, 2009).

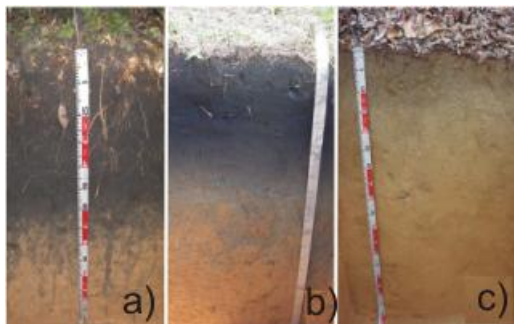


Figura 1 – Fotos de perfis de solo com a presença de horizontes A antrópicos, TPI próxima ao rio Urubu (a) e próxima ao rio Preto da Eva (b), em comparação com o horizonte A incipiente típico dos Latossolos Amarelos (c), classe de solo dominante na Amazônia Central.

A elevada quantidade de carbono orgânico nas TPI, que chega a ser de 10 a 100 vezes maior que a de solos adjacentes, fez com que estas tivessem uma importância ímpar em relação às mudanças climáticas. Tem-se buscado compreender os mecanismos que levaram ao acúmulo de

Introdução

carbono nos solos nas TPI a fim de utilizar estes em outras áreas como uma alternativa para redução das emissões e mesmo sequestro de carbono no solo. As TPI se caracterizam também por apresentarem artefatos líticos e cerâmicos pré-colombianos corroborando sua origem antrópica.

Nos últimos anos ocorreu um grande número de publicações sobre as Terras Pretas de Índio (TPI) em revistas científicas de alto impacto, além de serem criados três livros específicos (Lehmann *et al.*, 2003; Glaser e Woods, 2004; Woods *et al.*, 2009). Embora a ocorrência das Terras Pretas de Índio tenha sido considerada um sinal para a agricultura sedentária e a formação de grandes assentamentos na Bacia Amazônica durante o período pré-colombiano (Smith, 1980; Denevan, 1996; Petersen *et al.* 2001; Neves *et al.*, 2003; Heckenberger e Neves, 2009), até o presente, as práticas sócio-culturais ou econômicas que levaram a formação destes solos são incompreendidas (Glaser, 2007; Lehmann, 2009).

1.1.1. Descrição

As Terras Pretas de Índio (TPI) são áreas, cujos solos apresentam horizontes superficiais escuros e férteis (epieutróficos), encontradas principalmente na Amazônia. Tal coloração escura se deve a elevada concentração de carbonos aromáticos (black carbon) principalmente de origem pirogênica (Glaser *et al.*, 2000; Novotny *et al.*, 2007; Cunha *et al.*, 2007; Cunha *et al.*, 2009), os quais são estáveis com alto poder pigmentante, além de possuírem uma alta densidade eletrônica que confere a estes horizontes uma elevada capacidade de troca de cátions (CTC) (Liang *et al.*, 2006).

Estas áreas são também caracterizadas por elevadas concentrações dos cátions: cálcio, magnésio, zinco e manganês (Kämpf e Kern, 2005; Glaser, 2007). Os

Introdução

horizontes enriquecidos das TPI também apresentam normalmente artefatos cerâmicos arqueológicos; e elevada concentração de fósforo total e disponível (P) quando comparados com os solos adjacentes formados do mesmo material de origem (Sombroek, 1966; Costa e Kern, 1999; Kern e Kämpf, 1989; Lehmann *et al.*, 2003; Glaser e Woods, 2004; Woods *et al.*, 2009; Falcão *et al.*, 2009).

Os solos que apresentam os horizontes típicos das TPI não apresentam classificação específica no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006), sendo caracterizados nos levantamentos como solos com horizonte A antrópico.

Na Amazônia brasileira o horizonte antrópico é comumente encontrado na classe dos Argissolos (Acrisols) e Latossolos (Ferralsols) e menos frequentemente na classe dos Plintossolos (Plinthosols) e Espodossolos (Spodosols). Nas áreas de várzeas, são encontrados estes horizontes antrópicos normalmente soterrados, principalmente na classe dos Neossolos Quatzarênicos (Fluvisols) e Gleissolos (Gleisols) (Smith, 1980; Teixeira e Martins, 2003; Liang *et al.*, 2006; Glaser, 2007; Teixeira, 2008).

Datações arqueológicas indicam que as TPI foram formadas e ocupadas entre 2500 e 500 anos atrás (Neves *et al.*, 2004; Neves, 2008). O enriquecimento se deu pela adição de resíduos de origem vegetal, tais como: cascas, sobras de alimentos, folhas de palmeiras utilizadas na cobertura das habitações (Liang *et al.*, 2006), e de origem animal (ossos, sangue, pele de animais, espinhas de peixes, carapaças de quelônios, etc) (Lima, 2001) além de excrementos humanos (Birk, 2005; Birk *et al.*, 2011).

Em 1966 Sombroek propôs uma divisão entre as TPI e outras terras geralmente adjacentes, mas de coloração amarronzada as quais ele denominou Terra Mulata (TM) (Kämpf e Kern, 2005; Glaser, 2007). A TM apresenta poucos e raros artefatos indígenas, normalmente ocupa extensa área ao redor dos antigos assentamentos indígenas,

Introdução

podendo também ser uma área de roça isolada. A combustão incompleta (carbonização) de material vegetal em fogueiras ao ar livre (coivaras) e caieiras (buracos abertos no chão para carbonização de resíduos) ou alguma outra técnica de carbonização da biomassa, é a provável origem da maior fertilidade e dos maiores teores de carbono orgânico da TM em relação aos Argissolos e Latossolos adjacentes.

Tradicionalmente a carbonização da biomassa é feita em um buraco no solo (caieira) que é completado com troncos e coberto com folhas e solo, ao qual são feitas pequenas aberturas por onde é colocado o fogo. A combustão é conduzida por um a dois dias e após é coletado o carvão vegetal (normalmente associado a cinzas).

O aumento dos estoques de nutrientes e a criação de um solo mais fértil, como as TM provavelmente estão relacionados também a adição de restos domésticos como nas TPI. A adição de ossos de animais, espinhas de peixes e sangue, que são ricos em fósforo são seguramente as fontes de enriquecimento nessas áreas (Lima *et al.*, 2002; Lima, 2007; Schaefer *et al.*, 2004).

Os menores teores de fósforo nas áreas de TM comparados aos TPI se devem ao menor aporte de ossos e espinhas de peixe nestas áreas. Logo o enriquecimento basicamente se deu por manejo da vegetação espontânea e ou trazida para o local de plantio numa provável combinação de práticas de cobertura morta com a utilização de cinzas e carvão obtidos num processo de combustão controlada (pirólise). A elevada estabilidade da matéria orgânica das TPI e TM é atribuída às características físico-químicas da matéria orgânica destes solos (Glaser e Woods, 2004).

A maior parte das TPI estudadas e mapeadas até o momento se encontram principalmente nas áreas de terra firme (livres da inundação anual dos rios) em barrancos altos (*bluffs*) próximos às calhas dos grandes rios (Solimões, Amazonas, Urubu, Caxiuana, Negro) (Figura 2). Estima-se que entre 0,1 a 0,3% do solo Amazônico consiste em

Introdução

horizontes antrópicos (TPI), uma área correspondendo entre 6.000 e 18.000 km² (Sombroek *et al.*, 2003). Outras estimativas superestimam essas TPI em 10% da área da Amazônia (Sombroek, 1966; Kern e Kämpf, 1989; Lehmann *et al.*, 2003; Glaser e Woods, 2004; Woods *et al.*, 2009).

As TPI normalmente apresentam áreas de aproximadamente dois a quatro hectares (Sombroek, 1966; Kern e Kämpf, 1989; Lehmann *et al.*, 2003; Glaser e Woods, 2004; Woods *et al.*, 2009) com grandes extensões (p.ex.: Sítio Hatahara, Estação Experimental do Caldeirão, Costa do Acutuba), porém, áreas com centenas de hectares têm sido também relatadas (Santarém - PA, Autazes – AM) (Kern *et al.*, 2004).

São escassos os relatos de sítios arqueológicos e as escavações em áreas de várzeas (Sternberg, 1998; Kern *et al.*, 2004; Teixeira *et al.*, 2006), entretanto acredita-se que havia disponibilidade de várzeas agricultáveis (margens do Solimões) muito utilizadas pelas tribos indígenas. A dificuldade de encontrar estes sítios se deve às contínuas deposições de sedimentos que acabam soterrando estas áreas. A intensa movimentação dos rios com grande carga de sedimentos (ex. Rio Solimões) altera suas margens e dificulta ainda mais a localização de locais arqueológicos de cultivo, sendo o fenômeno conhecido regionalmente “terras caídas”. Este fenômeno tem causas hidrodinâmicas, litológicas, climáticas, antrópicas e neotectônicas, estando a intensidade da ocorrência relacionada com combinação das diferentes causas (Sternberg, 1998; Igreja e Franzinelli, 2006).

Introdução

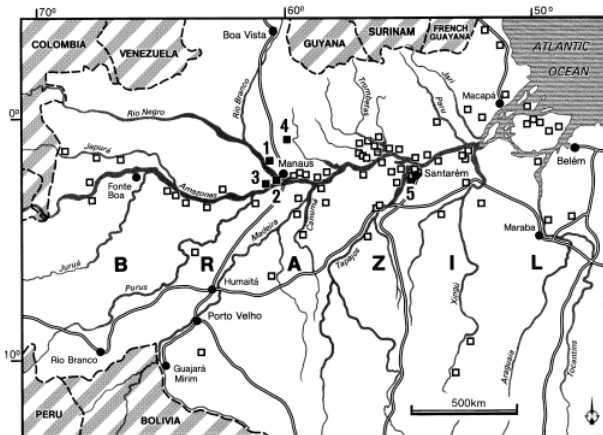


Figura 2 - Localização de sítios arqueológicos com Terra Preta na Amazônia: (1) Sítio Antônio Galo; (2) Açutuba; (3) Estação Experimental do Caldeirão; (4) Hatahara e (5) Belterra (Glaser *et al.*, 2000).

O horizonte antrópico das TPI e das TM apesar de normalmente serem mais arenosos que os solos adjacentes, apresentam em algumas localidades textura argilosa. Esta grande variação da distribuição granulométrica entre os horizontes antrópicos inclusive num mesmo local (Kämpf e Kern, 2005; Glaser, 2007; Rebellato *et al.*, 2008), torna complexa a comparação de valores e a caracterização das TPI e TM como classes de solo.

A predominância desta textura arenosa parece estar relacionada a uso intenso do fogo e da disponibilidade de material orgânico, que combinados originam partículas organominerais do tamanho da fração areia, bastante estáveis (Sombroek, 1966; Kern e Kämpf, 1989; Lehmann *et al.*, 2003; Glaser e Woods, 2004; Woods *et al.*, 2009). Outro aspecto interessante nas TPI e TM é a elevada coesão (resistência a penetração) quando apresenta baixa umidade (Ulery *et al.*, 1996). A estabilização do carbono se deu provavelmente pelo uso do fogo que promoveu uma

Introdução

conversão daquela biomassa em formas de carbono recalcitrantes (biomassa carbonizada).

A prática agrícola das populações pré-colombianas da Amazônia baseava-se na agricultura itinerante de corte e queima. Entretanto na formação das TPI e TM a queima com redução na oxigenação fez com que a combustão incompleta da biomassa levasse à formação de carvão vegetal e não apenas cinzas minerais. Um sistema semelhante de manejo do solo de gaya encontrado na Etiópia (Sombroek, 1966; Kern e Kämpf, 1989; Lehmann *et al.*, 2003; Glaser e Woods, 2004; Woods *et al.*, 2009).

Atualmente, há algumas tribos no alto rio Juruá que dispõem (enterram / queimam) os resíduos de origem animal (oriundos de pescarias e caçadas) em forma de ritual.

Diferentes práticas de uso do fogo para manejo de resíduos foram descritas para os índios Kayapos do Mato Grosso (Hecht e Posey, 1989), que são mantidas até hoje para fins agrícolas (Posey, 1997; Hecht, 2003). Práticas como compostagem e uso de resíduos de troncos apodrecidos da mata, conhecido atualmente como "paú" também devem ter sido utilizadas a fim de melhorar a fertilidade do solo (Steiner *et al.*, 2007).

A agricultura praticada pelas populações indígenas da Amazônia anterior à chegada dos colonizadores é motivo de controvérsias entre os estudiosos do assunto (Roosevelt, 1994; Denevan, 2001; Homma, 2003).

Não se tem certeza sobre o período que se iniciou as atividades agrícolas na Amazônia. Estudos baseados em relatos dos primeiros navegadores no rio Amazonas descrevem que muitas tribos eram populosas e dispunham de abundância de alimentos, sendo as principais culturas: a mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), o milho (*Zea mays L.*), sendo também relatados o amendoim (*Arachis hypogaea L.*), a batata doce (*Ipomoea batatas (L.) Lam.*) o mamão (*Carica papaya L.*) e o caiaué (*Elaeis oleifera (Kunth)* Cortes entre outras plantas (Porro, 1996).

Introdução

1.2. Matéria orgânica no solo

O solo é um sistema aberto cuja composição da matéria orgânica (MO) é controlada por processos internos (população microbiana e seu metabolismo) influenciados por fatores externos tais como: temperatura do solo, umidade, tempo, pH, potencial de oxidação-redução e disponibilidade de nutrientes (Baldock *et al.*, 1992; Adiscott, 1995; Resende *et al.*, 1997). A matéria de origem serve de base para a formação da fração mineral, a qual é formada por partículas de tamanho variado (areia, silte e argila), constituída por minerais primários (encontrados nas rochas de origem) e secundários. Em solos tropicais a argila é composta por minerais secundários de baixa atividade (*e.g.* óxidos e hidróxidos de Fe e Al). A fração areia é dominada por minerais primários resistentes ao intemperismo e por sua vez a fração silte tem uma composição intermediária (Roscoe *et al.*, 2006).

A MO presente no solo é constituída por todas as espécies orgânicas nele contida. Essa matéria é dividida em três classes principais: a MO transitória (resíduos de planta e outros organismos), a MO humificada (matéria recalcitrante tais como: ácidos húmicos e fúlvicos, além de matérias carbonizadas) e a biomassa (meso e macrofauna e a microbiota do solo) (Roscoe, 2005).

A origem da MO está diretamente ligada ao ciclo do carbono na natureza. A partir da fotossíntese, com utilização de energia luminosa, a planta captura o CO₂ atmosférico e a água do solo e os converte em carboidratos (glicose), que são utilizados como fonte de energia química para o crescimento das plantas (Galantini e Suñer, 2008). Parte da matéria orgânica produzida durante a fotossíntese é destinada a diferentes funções dentro da planta (estrutura, reserva, defesa, reprodução, etc). Ao final do ciclo, a matéria orgânica se incorpora ao solo e nele é transformada pela

Introdução

biomassa microbiana (BM) (formada por fungos, bactérias, actinomicetos, protozoários, algas e microfauna) (Tótolá e Chaer, 2002). A BM atua na formação do solo e na decomposição de resíduos orgânicos, reciclagem de nutrientes, etc. A decomposição e acúmulo de MO no ambiente, bem como o fluxo de matéria e energia no solo é controlado pela biomassa bacteriana levando em conta as condições ambientais (temperatura, umidade, pH, etc).

O húmus é o produto mais elaborado da cadeia de transformações, o qual utiliza resto de animais e vegetais como sua matéria-prima. Em resumo, a MO é um sistema complexo que depende do aporte orgânico de diversas fontes e das transformações que estes sofrem no solo (Galantini e Landriscini, 2007).

A fertilidade do solo está direta ou indiretamente relacionada a MO nele presente, pois esta regula o pH, aumenta a capacidade de retenção de cátions e ânions, serve como fonte de energia para microrganismos e auxilia a diminuição de emissão de CO₂ (serve como reserva de C) (Janzen *et al.*, 1998). O poder recalcitrante (resistência específica da MO a degradação (Six *et al.*, 2002; Mikutta *et al.*, 2006; Lorenz *et al.*, 2007)) e a proteção mineral (formação de complexos MO-metais ou MO-íons metálicos, bem como a adsorção física ou química de MO a superfície de minerais (Six *et al.*, 2002; Mikutta *et al.*, 2006; von Lutzow *et al.*, 2007) auxiliam na preservação da MO.

1.3. Biogeoquímica orgânica em solos

A biogeoquímica orgânica tem utilizado conceitos da química, da geoquímica dos fósseis e dos biomarcadores (marcadores biológicos), nas últimas décadas, para interpretar os possíveis precursores biológicos dos resíduos orgânicos presentes em rochas sedimentares (Eglinton e Calvin, 1967). A matéria orgânica presente em solos e

Introdução

sedimentos origina-se em sua maioria de fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, fungos e plantas superiores, sendo a contribuição animal muito pequena. Dentre as classes de compostos orgânicos detectados nos solos e sedimentos destacam-se: carboidratos, proteínas, ligninas, cutina/suberina e lipídios (Killops e Killops, 2005).

1.3.1. Lignina

Lignina é um biopolímero complexo de fenóis o qual é o principal constituinte da parede celular de plantas superiores e não é encontrado em tecidos animais (Tareq *et al.*, 2011). A lignina é constituída por uma variedade de monômeros derivados de três monolignóis: álcool *p*-coumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. Esses monolignóis produzem unidades: cinamila (**C**) (ou *p*-hidroxifenilas (**H**)), vanilila (**V**) (ou guaiacilas (**G**)) e siringilas (**S**) (Figura 3), respectivamente, que formam a lignina (Hedges e Mann, 1979; Goñi e Hedges, 1992; Otto e Simpson, 2006).

A lignina é utilizada como biomarcador de plantas superiores, pois não está presente em tecidos animais e a distribuição percentual dos monômeros formadores desta varia com as condições ambientais e tipos de plantas conforme Figura 3 (Leopold *et al.*, 1982; Orem *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 1999; Tareq *et al.*, 2004, 2006; Castañeda *et al.*, 2009; del Río *et al.*, 2007, 2012). Fenóis derivados da vanila estão presentes em todas as plantas vasculares e é componente exclusivo do tecido lenhoso de gimnospermas. Fenóis derivados da siringila são produzidos por angiospermas e estão presentes tanto em tecidos lenhosos como não lenhosos (Hedges e Mann, 1979; Goñi *et al.*, 1993; Tareq *et al.*, 2011). Já fenóis derivados da cinamila estão presentes em tecidos não lenhosos de gimnospermas, angiospermas (Hedges e Mann, 1979) e gramíneas (Shimada

Introdução

et al. 1971; Hartley, 1972; Harris e Hartley, 1980; Ralph *et al.*, 1994; Withers *et al.*, 2012).

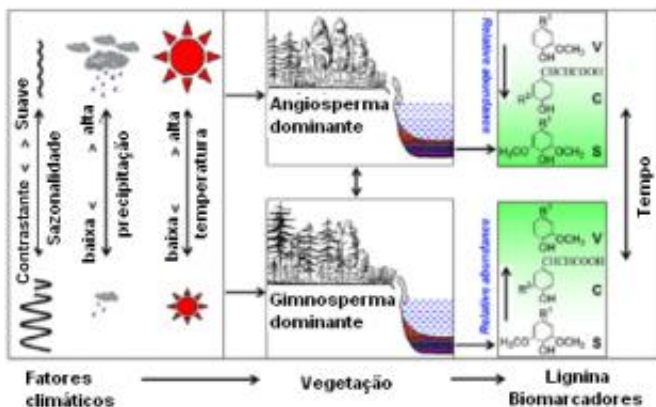


Figura 3 - Esquema ilustrativo da estratificação de biomarcadores de lignina relacionando a vegetação com fatores climáticos. Abreviações: **V** – fenóis derivados da vanila; **S** – fenóis derivados da siringila e **C** – fenóis derivados da cinamila. $R_1 = \text{CHO}$, CO e COOH ; $R_2 = \text{OCH}_3$ (adaptado de Tareq *et al.*, 2011).

1.3.2. Cutina e suberina

As cutinas são biopolímeros amorfos compostos por ácidos carboxílicos, epóxidos e grupamentos álcool interligados através de ligações ésteres (Kolattukudy e Walton, 1972). Já as suberinas são constituídas predominantemente por compostos com cadeias alifáticas e aromáticas (Mendez-Millan *et al.*, 2011; Clemente *et al.*, 2011).

A porção alifática da suberina é um poliéster geralmente composto por ácidos carboxílicos, α e/ou ω -hidroxiácidos, diácidos dicarboxílicos e álcoois (Mendez-Millan *et al.*, 2011). As cutinas são constituídas por ceras intracuticulares e ceras epicuticulares as quais formam a

Introdução

cutícula que cobre as partes aéreas de plantas vasculares (Goñi e Hedges 1990, Riederer *et al.*, 1993) e frutos (Eglinton *et al.*, 1968a, Ray *et al.*, 1995). Por sua vez as suberinas estão presentes em maiores quantidades nas raízes, cascas e alguns tecidos suberizados de plantas (Kolattukudy, 1981; Mendez-Millan *et al.*, 2011).

Estes biopolímeros agem como uma barreira que protege a planta de ataques químicos, físicos e biológicos e ao mesmo tempo são responsáveis pelos processos de troca de gases entre a planta e o meio ambiente além, de regular a quantidade de água presente nas plantas. (Kolattukudy, 1984; Heredia, 2003).

1.3.3 Lipídios

Os lipídios (moléculas orgânicas insolúveis em água e extraídas por diversos solventes orgânicos) destacam-se entre as classes citadas por possuírem resistência química a idades geológicas recentes, além de possuírem maior resistência à degradação quando comparados as outras classes de compostos já citadas (ex. DNA, proteínas e carboidratos) (Eglinton e Logan, 1991).

O estudo dos lipídios presentes em ambientes de deposição obteve um grande avanço com o aprimoramento de técnicas analíticas como a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Tornou-se possível conhecer a distribuição das várias classes de lipídios (hidrocarbonetos, álcoois, esteróis e ácidos carboxílicos, por exemplo) e determinar as estruturas de vários compostos presentes em cada classe frente a uma mistura altamente complexa, a fim de se ter um diagnóstico seguro do material depositado e do seu precursor biológico (Mackenzi *et al.*, 1982). Dentre os ambientes terrestres e marinhos, a conservação da matéria orgânica frente aos processos de diagênese é maior neste último. Os sedimentos marinhos acumulados sob a coluna d'água são homogêneos

Introdução

e menos suscetíveis à degradação, pois a criação de um ambiente redutor na interface sedimento água atua como protetor à degradação da matéria orgânica (Tissot e Welte, 1984). Por outro lado, a matéria orgânica presente no solo terrestre é mais heterogênea e transiente e suscetível a variações da condição de oxirredução, lixiviações e erosão (Hedges e Oades, 1997).

1.4. Biogeoquímica orgânica em solos arqueológicos

Alguns trabalhos recentes visam elucidar os processos biogeoquímicos através da análise dos mecanismos de incorporação, conservação e degradação da matéria orgânica presente no solo (Amblès *et al.*, 1989; Jambu *et al.*, 1991; Amblès *et al.*, 1993; Jambu *et al.*, 1993; Amblès, 1994; Jambu *et al.*, 1995; Hita *et al.*, 1996).

Os lipídios presentes nos solos são principalmente originários de plantas, transformações dos resíduos de origem vegetal e animal, e uma pequena contribuição da atividade bacteriana (Hedges e Oades, 1997; van Bergen *et al.*, 1997; Bull *et al.*, 1998; van Bergen *et al.*, 1998; Bull *et al.*, 2000a; Bull *et al.* 2000b). Logo, a contínua deposição e renovação do material proveniente de vegetais (galhos, folhas e raízes) ao solo, faz com que a matéria orgânica neste esteja em constante renovação. As classes de lipídios que caracterizam resíduos de plantas são: alcanos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e esteróis (Figura 4) (Dinel *et al.*, 1990).

Introdução

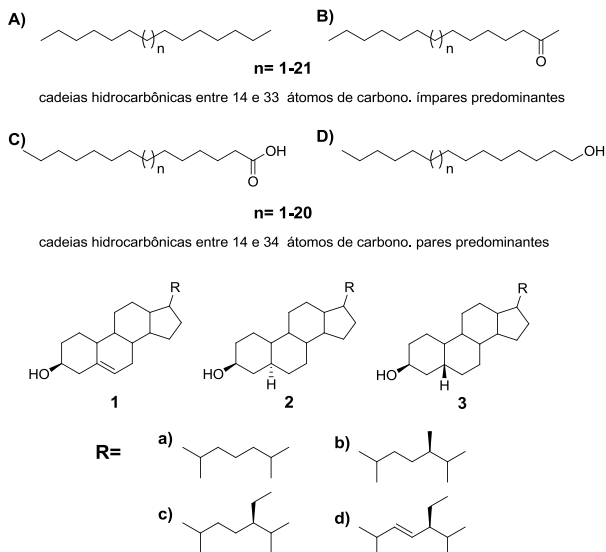


Figura 4 - Classes de lipídios encontrados em solos, na sua maior parte contribuição de plantas vasculares (A, B, C, e D), com as estruturas 2a, 2b e 2c com origem na ação bacteriana no solo e as 1a e 3a, 3b e 3c em animais. Os compostos com esqueletos 2 e 3 são os 5 α (H) e 5 β (H) - estanóis, respectivamente.

Experimentos envolvendo solos arqueológicos apontam que certas classes de lipídios persistem por mais de 100 anos, sendo os 5 β -estanóis (Figura 4, composto 3) um exemplo (Jambu *et al.* 1993). Este tipo de pesquisa abre novas perspectivas para procurar compreender os mecanismos de proteção da matéria orgânica nos solos, bem como a adsorção em diferentes frações (argila, ácido húmico e ácido fúlvico), além da formação de agregados (Guggenberger e Zech, 1999; Kaiser e Guggenberger, 2000). Entretanto, apesar do grande número de trabalhos realizados em ambientes marinhos e lacustres, a investigação sobre os lipídios presentes nos solos ainda é escassa, fazendo com

Introdução

que este assunto seja pouco divulgado (Bull *et al.*, 1999, Birk *et al.*, 2011).

As bactérias encontram-se em todos os ambientes de modo que parte da degradação da matéria orgânica é mediada por ação destas, logo se espera que os extratos lipídicos de ambientes de deposição contenham componentes celulares destes microorganismos, além de produtos estruturalmente alterados por estes, somados aos substratos lipídicos inicialmente depositados. Woese e colaboradores (1990) classificaram as bactérias em dois reinos: arqueobactérias (metanogênicas, halófilos e termoacidófilos) e eubactérias (bactérias verdadeiras). Com relação à distribuição lipídica nas membranas de bactérias, algumas características são particulares de cada grupo. Por exemplo, a membrana celular das arqueobactérias é formada por di-alquiléteres, contendo cadeias hidrocarbônicas ramificadas (Figura 5A) (Chappe *et al.*, 1982; Pancost e Sinnighe Damsté, 2003). Nas eubactérias a membrana consiste em diacilglicerídeos nos quais os ácidos graxos ocorrem esterificados na molécula do glicerol (Goossens *et al.*, 1986).

Os ácidos iso e anteiso pentadecosanóico (Figura 5B) são conhecidos como marcadores de bactérias. A presença de compostos do tipo β -hidroxiácidos (Figura 5C) quando extraídos de ambientes contendo matéria orgânica, são indicativos da degradação oxidativa de ácidos graxos pela ação de bactérias. Entretanto, a presença destes em extratos de resíduos (*e.g.* sedimentos e solos) previamente hidrolisados apontam para constituintes das membranas celulares de bactérias (Myberry, 1980; Parker *et al.*, 1982; Lattuatia *et al.*, 2002). Bacteriohopanoides (derivados principalmente do bacteriohopanotetrol – Figura 5D), os ácidos graxos hexadecanóico, alguns isômeros dos ácidos hexadecenóico e octadecenóico e os (ω -1)-hidroxiácidos também podem ser citados como indicadores de bactérias

Introdução

(Makula, 1978; Goossens *et al.*, 1986; Jahnke e Nichols, 1986).

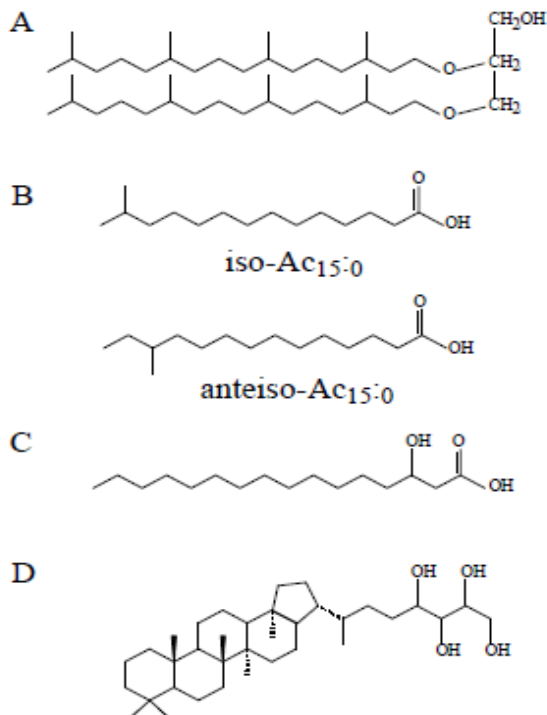


Figura 5 - Classes de lipídios encontrados em membranas de arqueobactérias (A), eubactérias (B) e compostos orgânicos indicativos de atividade bacteriana, β -hidroxiácidos (C), além do composto de origem para vários bacterioplanonoides (D).

A geoquímica orgânica tem um papel importante na compreensão dos processos de formação dos sítios arqueológicos e na interpretação das evidências que sobreviveram às ações do tempo (Shiffer, 1987). Nos anos 70 e 80 iniciaram os estudos relacionados com os lipídios

Introdução

preservados em artefatos (materiais líticos e fragmentos de cerâmica) e ecofatos (ossos e resíduos de plantas), encontrados em sítios arqueológicos depositados sob condições favoráveis (Evershed *et al.*, 1999).

A preservação dos lipídios em ossos arqueológicos e em espécimes paleontológicas foi demonstrada por Evershed e colaboradores em 1995. Os esteróis, ou seja, o colesterol e seus derivados de oxidação fazem parte da principal classe de lipídios detectada em ossos arqueológicos, depositados sob condições favoráveis. A presença do colesterol em ossos, em quantidades consideráveis ($> 50 \text{ ng g}^{-1}$), permite que se obtenha o valor isotópico do carbono 13 ($\delta^{13}\text{C}$), o que hoje em dia é usado na reconstrução da paleodieta de populações estudadas pela arqueologia (Stott e Evershed, 1996, Stott *et al.*, 1999).

Resíduos de plantas são geralmente escassos em sítios arqueológicos. Sabe-se que os principais fatores que influenciam na preservação da matéria orgânica são a composição molecular da biomassa original e as condições físico-químicas e bioquímicas dos ambientes de deposição, e que a preservação é favorecida quando ocorre em ambiente aquático (Tegelaar *et al.*, 1989; Killops e Killops, 2005). Entretanto, a recuperação de resíduos de plantas é possível quando os sítios são localizados em ambientes favoráveis de deposição (*e.g.* turfeiras e regiões áridas). Como exemplo, citam-se os sítios arqueológicos de Alfredo Wagner - SC, do Vale do Peruaçu - MG e do alto Egito (Qasr Ibrîm) (Rohr, 1967a; Rohr, 1967b; van Bergen *et al.*, 1997; Freitas, 2001).

Análises químicas realizadas em tecidos de plantas (sementes e frutas), morfologicamente bem definidas, recuperados do sítio arqueológico Qasr Ibrîm revelaram novos aspectos referentes à degradação de outras classes de biomoléculas, como ligninas e carboidratos, além dos lipídios (Tegelaar *et al.*, 1989). Levando assim a uma melhor compreensão envolvendo preservação e processos de degradação de lignina, carboidratos e lipídios, a fim de

Introdução

possibilitar uma recuperação maior de resíduos de plantas depositados nos sedimentos de sítios arqueológicos. Outras fontes de lipídios em sítios arqueológicas são: solos, sedimentos e coprólitos. Por exemplo, a presença de esteróides (estanois e esteróis) e ácidos biliares preservados nestes ambientes fornecem informações a respeito de depósitos de rejeitos, adubação orgânica, práticas antigas de agricultura e dieta (Tegelaar *et al.*, 1989).

Atualmente pode-se comprovar a preservação de lipídios em fragmentos de cerâmica arqueológica, tanto na superfície como adsorvidos no seu interior (Heron e Evershed, 1993). Tais fragmentos de cerâmica são comumente encontrados em escavações arqueológicas e são considerados um dos melhores ambientes para a conservação de resíduos orgânicos.

A origem dos lipídios encontrados em fragmentos de cerâmica pode ser atribuída a várias fontes, tais como: pasta da argila original, aditivos (antiplásticos), queima da peça em fogo aberto sob atmosfera oxidante e ou redutora (com temperatura de chama entre 200 e 1000 °C), uso dos vasilhames, a migração dos lipídios presentes no solo em contato com a cerâmica, contaminação devido ao contato inapropriado das mãos e inadequadas condições de armazenamento (Gabasio *et al.*, 1986; Heron *et al.*, 1991).

Em 1988 Johnson e colaboradores demonstraram que nenhuma ligação de hidrogênio associada a compostos orgânicos é detectada quando a temperatura do forno alcança 600 – 800 °C temperatura normalmente alcançada por queima em fogo aberto) (Miller, 1978; Johnson *et al.*, 1988). A migração dos lipídios presentes no solo, onde a peça estava depositada, para o interior dos fragmentos de cerâmica foi descartada por Heron e colaboradores em 1991 (Heron e Evershed, 1993). Com relação à contaminação pelas mãos e pelo solo aderido à peça durante o soterramento, uma limpeza abrasiva da superfície é suficiente para eliminar este tipo de interferência.

Introdução

A quantidade de lipídios adsorvidos e a posição que estes se encontram na cerâmica é relevante do ponto de vista que é possível prever o uso desta peça (Rottlander e Schlichtherle, 1979). Por exemplo, uma maior concentração dos lipídios (gorduras, óleos e ceras) na parte superior do vasilhame indica que este foi usado para ferver vegetais ou carne. Já uma concentração maior na base do vasilhame sugere algum tipo de fritura, enquanto que uma distribuição uniforme aponta para algum tratamento na superfície do vasilhame (agente impermeabilizante) e/ ou armazenamento (Charters *et al.*, 1993).

É importante ressaltar que estes também podem apontar para o consumo de óleos vegetais, mesmo que as evidências vegetais estejam ausentes nos sítios estudados, diferente do que acontece com as evidências de origem animal, que são encontradas e identificadas em muitos casos (ex. ossos).

Já a ação bacteriana é detectada através da presença de alguns biomarcadores específicos (Figura 4B) presentes nos lipídios preservados. Contudo, a sua contribuição lipídica representa uma parcela irrisória frente ao perfil lipídico geral, não afetando nos resultados de interesse arqueológico (Dudd *et al.*, 1998).

As alterações nos lipídios adsorvidos em vasilhames arqueológicos podem acontecer antes e após da deposição. Essas alterações constituem-se basicamente em reações químicas de hidrólise e oxidação durante o cozimento dos alimentos nos vasilhames de cerâmica e ou por efeito diagenético após a deposição. A presença de água pode induzir a hidrólise de triglicerídios, levando a formação de ácidos graxos livres, mono e di-acilgliceróis. Tais reações de hidrólise podem ocorrer tanto química- como biologicamente (ação de microorganismos - enzimas lipases) (Davidek *et al.*, 1990; Charters *et al.*, 1993; Charters, 1996).

A oxidação é outro processo importante na transformação dos lipídios, principalmente para os

Introdução

insaturados (ácidos graxos mono e polinsaturados), a qual pode ocorrer por diferentes mecanismos como: radicalar, fotossintético e microbiológico (Voet e Voet, 1995; Hamilton *et al.*, 1997; Dudd *et al.*, 1998; Frankel, 1998). Sendo os principais produtos de oxidação: ácidos α,ω -dicarboxílicos, mono e di-hidroxiácidos (sendo que a posição das hidroxilas reflete, provavelmente, a posição da insaturação do ácido graxo original), ácidos graxos de cadeias curtas e β -hidroxiácidos (Figura 6).

Estes produtos são comumente identificados na fração dos resíduos insolúveis (liberados após hidrólise alcalina), formando uma estrutura polimérica alifática, possivelmente mantida por ligações ésteres (Frankel *et al.*, 1977a e b; Evershed, 1992). Entretanto, em fragmentos coletados em regiões secas, estes podem ser detectados na fração dos resíduos solúveis; e suspeita-se que isto seja possível devido a não lixiviação destes compostos, os quais possuem um caráter ligeiramente hidrofílico quando comparados aos ácidos graxos (Regert *et al.*, 1998).

Uma série de experimentos sobre estudos de reações diagenéticas envolvendo lipídios adsorvidos em fragmentos de cerâmica mostrou que os processos hidrolíticos (ação sobre ligações ésteres) são em geral os principais agentes degradantes dos compostos adsorvidos em cerâmicas, e que a oxidação é o principal processo na degradação dos lipídios insaturados (Aillaud, 2001). Generalizando, os lipídios adsorvidos nos vasilhames são rapidamente degradados via combinação de processos oxidativos, enzimáticos e hidrolíticos (Charters *et al.*, 1993; Regert *et al.*, 1998).

Algumas transformações pré-deposicionais, como a formação de cetonas através da condensação cruzada ou não de ácidos graxos e 'cracking' (formação de ácidos de cadeia carbônica curta através dos ácidos mono-insaturados - C₉ dominante) e γ -lactonas (através da reação do ácido oléico

Introdução

na presença de argila e água) já foram comprovadas (Figura 6) (Voet e Voet, 1995).

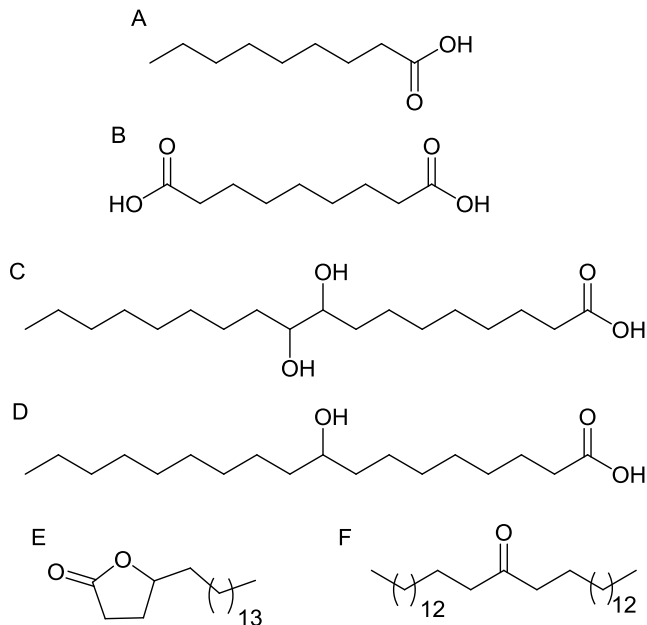


Figura 6 - Compostos comumente encontrados em fragmentos de cerâmica arqueológica devido as transformações dos lipídios pré-deposição (uso) e pós-deposição (soterramento), no qual (A) ácidos graxos de cadeia curta - ácido nonanóico, (B) α,ω - ácidos dicarboxílicos - ácido azaléico, (C) di-hidroxiácidos - ácido 9,10 - di-hidroxióctadecanóico, (D) mono-hidroxiácidos - ácido 9 - hidroxióctadecanóico, (E) γ -lactona - γ -octadecanolactona e (F) cetona - heneitriancontan-16-ona.

Os lipídios são detectados por diversas técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Técnicas como ressonância magnética nuclear (NMR) e infravermelho (IR) fornecem dados relativos aos grupos funcionais presentes

Introdução

nos resíduos orgânicos estudados (van Bergen *et al.*, 1997; McGoven *et al.*, 1996; Schmid *et al.*, 2002).

Já a cromatografia gasosa (GC), a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), a cromatografia gasosa de alta temperatura (HT GC) e a HT GC-MS, devido à capacidade em separar misturas complexas de lipídios, são utilizadas nas análises de diversos achados arqueológicos (Condamin *et al.*, 1976; Evershed *et al.*, 1990).

Soma-se a estas, a técnica de pirólise (PI-GC e PI-GC-MS) e a termólise e metilação *in situ* seguida por pirólise (THM-GC-MS) as quais, além de fornecer dados sobre o material orgânico solúvel (solventes orgânicos) têm a capacidade de avaliar a matéria orgânica insolúvel (lignina e celulose, por exemplo) (Tegelaar *et al.*, 1989; Shedrinsky *et al.*, 1989; Oudemans e Boon, 1991; Nierop e Verstraten, 2004; Kaal *et al.*, 2008). A vegetação e a MO resultante de sua degradação desempenham papel importante na formação do solo (Stevenson, 1994). Porém, a decomposição ao longo do tempo, torna a MO parcialmente amorfa, o que impossibilita identificar a vegetação precursora deste solo (Babel, 1975). No entanto, a composição molecular ainda pode fornecer informações sobre a origem dessa matéria orgânica (Nierop *et al.*, 2001). Quando pirolisadas, as ligninas produzem uma mistura de fenóis relativamente simples (resultantes da clivagem de éteres e algumas ligações C-C), que mantém a sua proporção em relação ao polímero lignina original. Logo a partir das proporções de *p*-hidróxifenol, guaicol e siringol é possível prever qual vegetação auxiliou na formação destes solos (Kaal *et al.*, 2008, 2012).

Outra técnica utilizada para a distinção entre gorduras animais é a cromatografia líquida de alta eficiência seguida da interface de ionização química em pressão atmosférica acoplada à espectrometria de massas (HPLC APCI-MS), na qual as distribuições dos ácidos graxos

Introdução

esterificados nos triglicerídeos intactos são avaliadas. Basicamente a distinção é feita na proporção dos ácidos graxos palmítico e esteárico (P:E) preservados na posição *sn-2* do glicerol (ácido graxo esterificado na posição central do glicerol), proporção esta que é em animais ruminantes igual a 41:59 e em não ruminantes igual a 86:14 (Miller, 1978).

Introdução

2. JUSTIFICATIVA E HIPÓTESES

Na região Amazônica encontram-se solos antrópicos altamente férteis, que apresentam um grande estoque de carbono orgânico estável, denominados Terras Pretas de Índio (TPI) e Terras Mulatas (TM). Embora a ocorrência desses solos indique um sinal do seu uso para agricultura sedentária e a formação de grandes assentamentos na Bacia Amazônica durante o período pré-colombiano, ainda não se tem comprovações sobre as reais práticas socioculturais ou econômicas que levaram a formação desses.

A formação de sítios arqueológicos reflete tanto aspectos culturais e não culturais, o primeiro está associado à atividade antrópica e o segundo, com a incorporação natural de restos vegetais durante a ocupação humana ou após o abandono dos sítios (ex. vegetação moderna)

Por estas razões, nós suspeitamos que os solos antropogênicos da Amazônia são heterogêneos e associados à atividades culturais específicas (ex. agricultura vs fogueira), bem como atividades não culturais. Por isso, neste trabalho pretende-se usar a distribuição de diferentes classes de ácidos orgânicos preservados nos solos, nas suas diferentes formas (ex. lipídios livres, ligados na forma de ésteres e glicosídeos (“HO⁻ -lábeis”) bem como na forma de amidas e aminas (“H⁺ - lábeis”)) em 7 solos antropogênicos contrastantes (4 solos TPI e 3 solos TM) e 2 solos não-antrópicos (2 argissolos), para inferir diferentes fontes de matéria orgânica (MO) e da magnitude da influência não-cultural na formação desses solos antropogênicos.

Justificativa e Hipóteses

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Verificar a existência de diferenças na composição dos solos arqueológicos da Estação Experimental do Caldeirão (Terras Pretas de Índio (TPI) e Terras Mulatas (TM)) em relação aos argissolos adjacentes, em diferentes horizontes.

3.2. Objetivos Específicos

- i) Constatar a presença e identificar quais classes lipídicas estão preservadas nos solos arqueológicos da Amazônia (TPI e TM).
- ii) Determinar as concentrações dos diferentes lipídios recuperados nos solos e avaliar as alterações nestas concentrações ao longo dos perfis dos solos.
- iii) Averiguar se a origem dos resíduos orgânicos adsorvidos nos solos é de fonte antrópica (queima ou deposição de resíduos orgânicos para manejo do solo) ou deposição natural.
- iv) Avaliar o estado de preservação dos lipídios adsorvidos nos solos arqueológicos (TPI e TM).
- v) Comparar os solos tanto pela distribuição relativa dos diferentes lipídios como pela variação nas concentrações destes.
- vi) Identificar os compostos orgânicos da fração lipídica ligada por meio de PI-GC-MS e THM-GC-MS.

Objetivos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Local de estudo

Os solos arqueológicos TPI e TM foram recuperados na Estação Experimental do Caldeirão, no município de Iranduba, Amazonas (Figura 7). O município, que é uma das maiores cidades do estado do Amazonas, pertence à região metropolitana de Manaus e fica a 22 quilômetros de distância da capital.

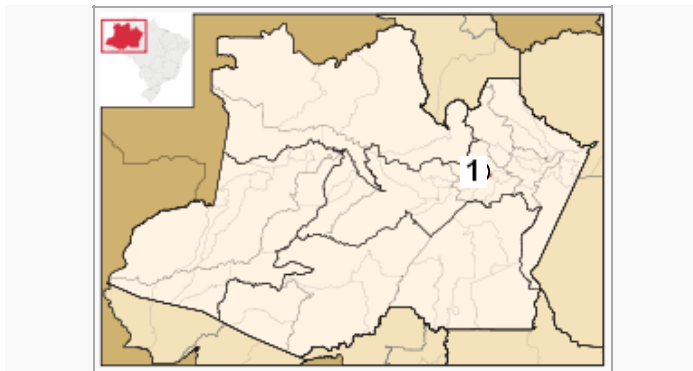


Figura 7 - Localização do município de (1) Iranduba – AM.

Dados arqueológicos indicam que a região do município de Iranduba estava sendo ocupada desde o ano 7510 a.C. até 2550 a.C. (com um auge de ocupação entre 1500 a.C. e 500 d.C), por grupos de caçadores-coletores que fabricavam instrumentos líticos lascados e acampavam em áreas de antigos paleocanais, onde hoje são conhecidas como Campinaranas. Após esse período há um hiato temporal até 300 a.C. com o surgimento das primeiras ocupações de grupos ceramistas na região, conhecida como a cultura da fase Açutuba. Esses grupos ceramistas ocuparam a região até o século XVI, quando houve a chegada dos primeiros

Materiais e Métodos

européus na região. Tal local reunia diversos povos que mantinham um comércio constante com os povos do rio Negro, uma agricultura na várzea durante o período de seca do rio e a prática da antropofagia (de Mello-Leitão *et al.*, 1941).

4.2. Procedimento de Amostragem

A coleta dos solos arqueológicos foi realizada sobre a supervisão de arqueólogos e pedólogos. As amostras foram coletadas em duplicatas, de acordo com diferenças de características pedogênicas (ex. cor e textura do solo, presença de artefatos líticos, presença de carvão, etc). Foram coletados aproximadamente 100 g de cada horizonte dos solos.

4.3. Solos estudados

Argissolo 1 – Solo encontrado sob uma floresta secundária, em uma área adjacente à Estação Experimental do Caldeirão. O solo classifica-se como argissolo amarelo Tb Distrófico (Tabela 1).

Tabela 1 - Descrição dos horizontes do solo Argissolo 1.

Horizonte	Profundidade	Cor de Munsell	Cor
A₁	0-15	10YR3/3	marrom escura
A₂	15-38	10YR3/3	marrom escura
AB	38-55	10YR4/3	marrom amarelada
BA	55-90	10YR5/8	marrom amarelada
Bt₁	90-130	10YR4/6	amarelo escura

Materiais e Métodos

Esse solo apresenta pequena presença de raízes, nenhum indício de queima ou resquícios cerâmicos, conforme Figura 8.



Figura 8 – Perfil do argissolo amarelo distrófico adjacente à Estação Experimental do Caldeirão (Argissolo 1)

Argissolo 2 - Solo encontrado sob uma floresta secundária, em uma área adjacente a Estação Experimental do Caldeirão. O solo classifica-se como argissolo amarelo Tb Distrófico (Tabela 2).

Tabela 2 - Descrição dos horizontes do solo Argissolo 2.

Horizonte	Profundidade	Cor de Munsell	Cor
A ₁	0-20	10YR2/2	cinza escura
A ₂	20-40	10YR3/3	marrom escura
AB	40-60	10YR4/3	marrom amarelada
Bt ₁	60-80	10YR4/6	amarelo escura
Bt ₂	80-100	10YR4/6	amarelo escura

Materiais e Métodos

Esse solo apresenta presença de raízes e não apresenta resquício cerâmico ou indícios de queima, conforme Figura 9.



Figura 9 – Perfil do argissolo amarelo localizado em uma área de floresta secundária adjacente a Estação Experimental do Caldeirão (Argissolo 2).

TPI 1 – O solo encontra-se situado sob uma floresta secundária (capoeira) com aproximadamente 20 anos de idade (Tabela 3).

Tabela 3 - Descrição dos horizontes do solo TPI 1.

Horizonte	Profundidade (cm)	Cor de Munsell	Cor
A_p	0-36	10YR2/1	Preta
Au₂	36-56	10YR2/1	Preta
AB	56-84	10YR2/2	cinza escura
Bt₁	84-150	10YR5/8	marrom amarelada

Esse solo apresenta grande quantidade de artefatos cerâmicos como pode ser notado na Figura 10. Além disso foi observada uma quantidade significativa de resquícios de carvão numa profundidade entre 30-56 cm.

Materiais e Métodos



Figura 10 – Perfil do solo antropogênico (*Terra Preta de Índio*) localizado em local de floresta secundária (TPI 1).

TPI 2 – Solo próximo ao local de habitação dos povos pré-colombianos (local de lixeira). Descrição na Tabela 4.

Tabela 4 - Descrição dos horizontes do solo TPI 2.

Horizonte	Profundidade (cm)	Cor de Munsell	Cor
Au₁	0-22	10YR2/2	cinza escura
Au₂	22-38	10YR2/2	cinza escura
Au₃	38-55	10YR3/2	Cinza
AB	55-68	10YR5/2	cinza clara
BA	68-100	10YR5/8	marrom amarelada

Esse solo apresenta grande quantidade de artefatos cerâmicos como pode ser notado na Figura 11. Além disso

Materiais e Métodos

foi observada uma quantidade significativa de resquícios de carvão numa profundidade entre 30-50 cm.



Figura 11 - Perfil do solo antropogênico (*Terra Preta de Índio*) localizado próximo ao local de habitação dos povos pré-colombianos (local de lixeira) (TPI 2).

TPI 3- Solo localizado numa área mais distante das habitações dos povos pré-colombianos (local de floresta). Descrição na Tabela 5.

Tabela 5 - Descrição dos horizontes do solo TPI 3.

Horizonte	Profundidade (cm)	Cor de Munsell	Cor
Au₁	0-22	10YR2/2	cinza escura
Au₂	22-48	10YR2/2	cinza escura
AB	48-60	10YR3/2	Cinza
Btp₁	60-100	10YR5/8	marrom amarelada
Btp₂	100-180	10YR5/8	marrom amarelada

Esse solo apresenta coloração marrom clara e pequena quantidade de material cerâmico. Em profundidades

Materiais e Métodos

maiores que 60 cm se observou a presença de rocha (pleytita) Figura 12.



Figura 12 - Perfil do solo antropogênico (*Terra Preta de Índio*) localizado em local distante das habitações dos povos pré-colombianos (local de floresta) (TPI 3).

TPI 4- Solo próximo a local de sepultamento dos povos pré-colombianos. Descrição na Tabela 6.

Tabela 6 - Descrição dos horizontes do solo TPI 4.

Horizonte	Profundidade (cm)	Cor de Munsell	Cor
Au₁	0-20	10YR2/1	Preta
Au₂	20-44	10YR2/1	Preta
Au₃	44-73	10YR2/1	Preta
Au₄	73-108	10YR2/1	Preta
BA	108-125	10YR3/3	marrom escura

Materiais e Métodos

Esse solo apresenta coloração bem escura, grande quantidade de serapilheira e pequena quantidade de material cerâmico Figura 13.



Figura 13 - Perfil do solo antropogênico (*Terra Preta de Índio*) localizado próximo a local de sepultamento dos povos pré-colombianos (TPI 4).

TM 1 – Solo localizado numa floresta secundária (capoeira). Descrição na Tabela 7.

Tabela 7 - Descrição dos horizontes do solo TM 1.

Horizonte	Profundidade (cm)	Cor de Munsell	Cor
Au₁	0-10	10YR3/3	marrom escura
Au₂	10-20	10YR3/3	marrom escura
AB	20-40	10YR3/3	marrom escura
BA	40-100	10YR4/3	marrom amarelada

Esse solo apresenta pequena quantidade de cerâmica e alguns resquícios de queima (carvão), conforme Figura 14.

Materiais e Métodos



Figura 14 – Perfil do solo antropogênico (*Terra Mulata*) localizado numa floresta secundária (TM 1).

TM 2- Solo localizado em local de floresta secundária.
Descrição na Tabela 8.

Tabela 8 - Descrição dos horizontes do solo TM 2.

Horizonte	Profundidade (cm)	Cor de Munsell	Cor
Au₁	0-14	10YR2/2	cinza escura
Au₂	14-40	10YR2/2	cinza escura
AB	40-58	10YR3/2	cinza clara
Bt	58-72	10YR4/3	marrom amarelada

Materiais e Métodos

Solo raso apresentando coloração marrom clara e pequena quantidade de cerâmica (Figura 15).



Figura 15 - Perfil do solo antropogênico (*Terra Mulata*) localizado numa floresta secundária (TM 2).

TM 3- Solo localizado em local de floresta secundária.
Descrição na Tabela 9.

Tabela 9 - Descrição dos horizontes do solo TM 3.

Horizonte	Profundidade (cm)	Cor de Munsell	Cor
Au₁	0-21	10YR2/2	cinza escura
Au₂	21-31	10YR3/2	cinza clara
BA	31-42	10YR4/3	marrom amarelada

Solo raso apresentando coloração marrom clara, pequena quantidade de cerâmica e indícios de queima (carvão) Figura 16.

Materiais e Métodos



Figura 16 - Perfil do solo antropogênico (*Terra Mulata*) localizado numa floresta secundária (TM 3).

4.4. Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados foram todos de grau analítico e/ou grau HPLC. A água utilizada nos experimentos foi destilada e deionizada.

Tabela 10 - Reagentes e solventes utilizados.

Solventes e reagentes	Fabricante	Pureza
Acetato de etila	MERCK (Alemanha)	HPLC
Ácido clorídrico	NUCLEAR (Brasil)	P.A. 37%
Ácido heneicosanóico	SUPELCO (EUA)	P.A. ≥99,99%
Androstanol	SUPELCO (EUA)	P.A. ≥99,99%
Lã de vidro	Synth (Brasil)	P.A.
BF ₃ :MeOH	SUPELCO (EUA)	P.A. ≥ 99%
BSTFA	SUPELCO (EUA)	P.A. ≥ 99%
Cloreto de acetila	Fluka Chemika (Suíça)	P.A. ≥ 99%
Cloreto de potássio	VETEC (Brasil)	P.A.
Colestano	SUPELCO (EUA)	≥99,99%

Materiais e Métodos

(continuação) Tabela 10 - Reagentes e solventes utilizados.

Diclorometano	M-Tedia (EUA)	HPLC
Detergente Extran	MERCK (Brasil)	
Heneicosanol	SUPELCO (EUA)	P.A. ≥99,99%
Heneicosanoato de metila	SUPELCO	P.A. ≥99,99%
Hidróxido de potássio	VETEC (Brasil)	P.A.
Metanol	Burdick & Jackson (EUA)	HPLC
Nitrogênio	WHITE MARTINS (Brasil)	Grau (ECD)
Sílica gel 60 (100-300 mesh)	Carlo Erba (Itália)	P.A.
Óxido de alumínio (100-300 mesh)	Aldrich (EUA)	P.A.
Sulfato de sódio anidro	NUCLEAR (Brasil)	P.A.
Terfenila	SUPELCO (EUA)	P.A. ≥99,99%
Tolueno	M-Tedia (EUA)	HPLC

4.5. Limpeza da vidraria

A vidraria reutilizável foi limpa deixando-se imersa em uma solução de detergente neutro (Extran 5%) por 24 horas, depois lavada com água deionizada em abundância e seca em estufa. Posteriormente foi calcinada a 450 °C por 4 horas e lavadas com uma pequena quantidade da mistura de solventes $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (9:1) antes de serem utilizadas. Todos os solventes usados foram de grau analítico e/ou grau HPLC. Após o resfriamento acondicionou-se a vidraria em local apropriado e o manuseio desta se fez somente com o uso de luvas.

Materiais e Métodos

4.6. Preparo das amostras

As amostras de solos foram colocadas em estufa com ar corrente sob a temperatura de 60 °C por 24h. Em seguida foram maceradas em almofariz de porcelana e o sedimento finamente dividido foi peneirado (malha 250 mesh; 25 µm) retirando-se desta forma impurezas remanescentes (raízes, ossos, etc).

4.7. Quantificação

O método de quantificação utilizado foi o de padronização interna, sendo necessário um padrão para cada fração dos lipídios livres, obtida pelo fracionamento por cromatografia líquida. A seguir citam-se estes padrões com as respectivas massas adicionadas: colestano (0,1 µg (para a fração E1, F1)); terfenil (0,01 µg (para a fração E1, F2)), androstanol (0,1 µg (para a fração E1, F3)), heneicosanol (1,0 µg (para a fração E1, F3)) e ácido heneicosanóico (1,0 µg (para a fração E1, F4)). Estes foram adicionados após a extração e fracionamento dos sedimentos.

4.8. Extração das frações lipídicas

Os processos de extração, separação e identificação seguintes foram baseados no procedimento desenvolvido por Goossens *et al.* (1989a,b) e estão esquematicamente descritos na Figura 17.

Materiais e Métodos

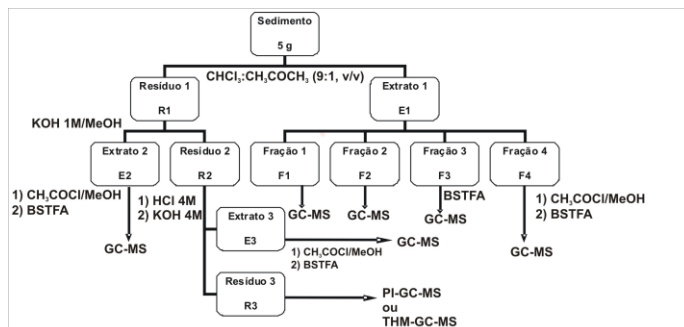


Figura 17 - Fluxograma mostrando como as extrações dos sedimentos foram realizadas (Goossens *et al.*, 1989a,b)

4.8. 1. Fração livre (E1)

Aproximadamente 5,0 g de sedimento previamente seco e peneirado (0,25 mm) foram extraídos com solução de clorofórmio:acetona (9:1 v/v, 3x 10 mL, 2x 15 min em banho de ultrassom). Os extratos foram então centrifugados (20 min, 3000 rpm), decantados e após filtrados através de uma micro coluna (0,5 cm de diâmetro) com Na_2SO_4 . Esse extrato total de lipídios livre (ETL) foi então seco sob leve fluxo de N_2 . Após, esse extrato total, foi fracionado em uma micro coluna de vidro empacotada com 0,5 g de sílica gel ativada (120 °C por 2 h) (100-300 mesh, Carlo Erba, Milão, Itália) na porção inferior e 0,5 g de óxido de alumínio ativado (120 °C por 2 h) (150 mesh, Aldrich, Milwaukee, WI, EUA) na porção superior, utilizando um gradiente de eluição. A sequência de eluição (otimizada na Embrapa Florestas) foi realizada utilizando 4 sistemas de solventes com polaridades distintas para a obtenção das diferentes frações lipídicas, sendo estas: fração 1 (hidrocarbonetos alifáticos) (**F1**) *n*-hexano (0,5 + 5,5 mL), fração 2 (cetonas e aromáticos (PAH)) (**F2**) diclorometano (0,5 + 6,5 mL), fração 3 (álcoois e esteróis) (**F3**) acetato de etila:metanol (3:1 v/v, 6 mL) e fração 4 (ácidos) (**F4**) acetato de etila:ácido

Materiais e Métodos

acético (3:1 v/v, 6,0 mL). Após fracionamento, as frações foram secas sob leve fluxo de N₂ e armazenadas a -20 °C para posterior análise.

4.8.2. Fração alcalina (E2)

O resíduo insolúvel 1 (**R1**) foi tratado com 10 mL de solução de KOH 1,0 mol L⁻¹ em metanol a 96% (30 min, 70 °C), a fim de obter a fração alcalina. Após retornar a temperatura ambiente o resíduo foi centrifugado (20 min, 3000 rpm) e o sobrenadante foi removido e separado em um funil de separação, para posterior extração dos compostos lipídicos com clorofórmio. O resíduo sólido foi então extraído com solução de clorofórmio:metanol (1:1 v/v, 10 mL) e após com clorofórmio (2x 10mL). Todo os extratos foram combinados no funil de separação e acidificados com HCl concentrado (12 mol L⁻¹) a pH \approx 1 e, em seguida adicionou-se 5 mL de água destilada para melhor separação das fases. Os extratos orgânicos foram extraídos com clorofórmio (3x 5 mL), secos através de coluna de Na₂SO₄ anidro. Em seguida, o solvente foi removido a baixas pressões em um rotaevaporador e armazenado a -20 °C até ser derivatizado e analisado.

4.8.3. Fração ácida (E3)

O resíduo insolúvel 2 (**R2**) após extração alcalina, foi seco e após tratado com 10 mL de solução aquosa HCl 4 mol L⁻¹ (6 h, 100 °C). A mistura foi neutralizada com 4 mol L⁻¹ KOH para pH 8,5, saponificada (conforme procedimento para a extração da fração alcalina) e extraída com clorofórmio (2x 10 mL). Os extratos (**E3**) foram lavados, separados e derivatizados.

4.9. Derivatização

As frações livre (**E1**, **F4**), “HO⁻-lábil” (**E2**) e ”H⁺-lábil” (**E3**) foram transesterificados com 2 mL de uma mistura de metanol:cloreto de acetila (10:1, v/v) durante 12 horas a 60 ° C. Os ésteres metílicos foram isolados por adição de 1 mL de solução aquosa de KCl (10%, m/v) e extraídos com clorofórmio (3x 2 mL).

Após a esterificação, as frações ácidas foram então tratadas com 30 µL de uma solução de *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) contendo 1,0% de cloreto de trimetilssilano (TMSCl) (70 °C, 1h), para transformação dos grupos hidroxilas (HO-) dos hidroxiácidos em éteres de trimetilsilício. O BSTFA residual foi evaporado sob fluxo leve de N_{2(g)}. Após derivatização, foram adicionadas as frações alcalinas e ácidas (**E2** e **E3**), 0,5 µg de 5 α -colestano como padrão interno, e as amostras foram redissolvidas em 100 µL de hexano e analisados por GC-MS.

4.10. Cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

As análises por cromatografia gasosa (GC) foram realizadas no seguinte equipamento:

Para uma pré análise dos lipídios recuperados nos solos foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu-GC-17A equipado com uma coluna capilar CBP1 (30mx0,25mm, 0,25 µm de recobrimento de fase). Os dados foram adquiridos e tratados no software Shimadzu. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio ultra puro (99,9999%)

As análises em GC- MS foram realizadas no seguinte equipamento:

Espectrômetro de massas Finnigan **Polaris Q** acoplado a um GC Finnigan Trace GC Ultra equipado com

Materiais e Métodos

uma coluna capilar CBP1 (30mx0,25mm, 0,25 μm de recobrimento de fase), com injetor *split/splitless*.

Os extratos dissolvidos em hexano (100 μL) foram introduzidos no injetor *split/splitless*, usando o modo *splitless* por 30s. A programação de temperatura do forno do GC foi: temperatura inicial de 60 $^{\circ}\text{C}$ (durante 5 min) após aquecida a 150 $^{\circ}\text{C}$ numa rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, então aquecida de 150 a 300 $^{\circ}\text{C}$ numa rampa de aquecimento de 4 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e deixada a 300 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min. Hélio ultra puro (99,9999 %) foi utilizado como gás de arraste.

O espectrômetro de massas foi programado para trabalhar com a variação de massa/carga (m/z) entre 50-650 com tempo total de ciclo de 1,0 s. As condições extras do espectrômetro foram: temperatura da fonte de íons, 200 $^{\circ}\text{C}$; emissão de corrente 300 μA ; potencial de elétron ionização, 70 eV, e interface GC-MS mantida a 250 $^{\circ}\text{C}$ e gás de arraste hélio. Os compostos foram identificados com a ajuda dos softwares Interactive chemical information structure (ICIS) e NIST/EPA/NHI *mass spectral database version 4.5 - 1994*, bem como pela interpretação dos espectros de massas.

4.11. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (PI-GC-MS)

Após a extração dos lipídios livres com uma mistura de $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (9:1, 20 mL em sistema de ultrassom), “HO⁻ -lábeis” e “H⁺ -lábeis”, aproximadamente 5 mg de solo seco foi pirolisado usando um pirolisador CDS 5200 acoplado a um cromatógrafo a gás Focus (Thermo) e a um espectrômetro de massas Finnigan Polaris-Q (a variação de massa/carga m/z 50-650, tempo de ciclo 1 s). Os produtos da pirólise foram separados usando uma coluna DB5 (60 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de recobrimento interno), usando hélio como gás de arraste e modo de injeção *split* 1:10.

Materiais e Métodos

4.11.1. Programa de temperatura do pirolisador

Temperatura inicial de 75 °C a 290 °C (10 °C/s), após o sistema foi aquecido de 290 °C a 700 °C (5 °C/ms) e permaneceu a esta temperatura por 10 s após resfriado a 290 °C onde permaneceu por 2 minutos.

4.11.2. Programa de temperatura do cromatógrafo

A temperatura inicial do forno foi de 40 °C sendo mantido por 5 minutos e após, a velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min até 150 °C e 4 °C/min de 150 a 300 °C, sendo mantida a essa temperatura por 10 minutos.

4.12. Termoquimólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (THM-GC-MS)

Após a extração dos lipídios livres com uma mistura de CHCl_3 : CH_3COCH_3 (9:1, 20 mL em sistema de ultrassom), “HO⁻ -lábeis” e “H⁺ -lábeis”, foram adicionados aproximadamente 15 µL de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) a aproximadamente 5 mg de solo e após secado a 70 °C por 12 h. Após a secagem o solo foi pirolisado usando um pirolisador CDS 5200 acoplado a um cromatógrafo a gás Focus (Thermo) e a um espectrômetro de massas Finnigan Polaris-Q (a variação de massa/carga m/z 50-650, tempo de ciclo 1 s). Os produtos da pirólise foram separados usando uma coluna DB5 (60 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de revestimento interno), usando hélio como gás de arraste e modo de injeção *split* 1:10.

4.12.1. Programa de temperatura do pirolisador

Temperatura inicial de 75 °C a 110 °C (10 °C/s) sendo mantida por 1 minuto. Após foi aquecida de 290 °C a

Materiais e Métodos

600 °C (10 °C/ms) e permaneceu a esta temperatura por 5 s após resfriado a 290 °C onde permaneceu por 2 minutos.

4.12.2. Programa de temperatura do cromatógrafo

A temperatura inicial do forno foi de 40 °C sendo mantido por 5 minutos e após, a velocidade de aquecimento foi de 7 °C/min até 310 °C, sendo mantida a essa temperatura por 10 minutos.

5. Resultados e discussões

5.1. Fração livre

Não foram identificados hidrocarbonetos alifáticos em quantidades significativas na fração 1, bem como nenhum composto lipídico (principalmente HPA) foi detectado na fração 2 do extrato livre de todos os solos. Essa baixa concentração de hidrocarbonetos deve-se ao fato que em solos ácidos, com pH de 4,5 a 5,0 (pH encontrados nos solos estudados), de florestas tropicais existem microorganismos (principalmente fungos) capazes de degradar hidrocarbonetos (Amadi *et al.*, 1996). Logo, estas frações não serão descritas de forma mais completa neste trabalho.

5.1.1. Ácidos

5.1.1.1. Ácidos monocarboxílicos de cadeia linear saturada

A distribuição destes ácidos em sedimentos reflete principalmente a contribuição relativa devido à incorporação de matéria orgânica de origem animal, bacteriana e vegetal (principalmente de plantas superiores), bem como, o grau de alteração diagenética desses solos. Porém, pode ser difícil distinguir entre esses fatores logo que o aumento na contribuição relativa de ácidos com cadeias hidrocarbônicas longas ($>C_{20}$) em comparação com os de cadeia hidrocarbônicas médias ($C_{12}-C_{20}$) pode refletir tanto uma maior incorporação de matéria orgânica proveniente de plantas superiores como um aumento do nível de degradação preferencial das cadeias médias mais sensíveis.

Os ácidos monocarboxílicos, “livres”, de cadeia linear saturada, ramificada e insaturada foram extraídos,

Resultados e Discussões

derivatizados e identificados na forma de ésteres metílicos por meio do íon fragmento característico (m/z 87) e pelo pico base (m/z 74) que ocorre devido ao rearranjo de McLafferty [$\text{CH}_3\text{-O-C(OH)=CH}_2$]⁺ além do fragmento m/z 143, conforme Figura 18.

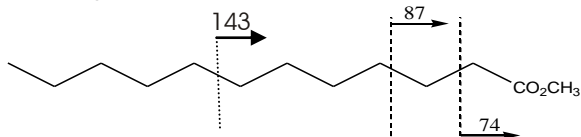


Figura 18 - Íons com os fragmentos característicos da fragmentação de ácidos monocarboxílicos lineares saturados na forma de ésteres metílicos.

Ácidos alcanóicos *n*-saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos com cadeias hidrocarbônicas entre $\text{C}_{10:0}$ - $\text{C}_{32:0}$, $\text{C}_{14:0}$ - $\text{C}_{19:0}$, $\text{C}_{16:1}$ - $\text{C}_{22:1}$ e $\text{C}_{16:0}$ e $\text{C}_{28:0}$, respectivamente, foram observados na fração ácida “livre” de todos os solos estudados, conforme Figuras 19, 20, 21, 22 e 23.

Resultados e Discussões

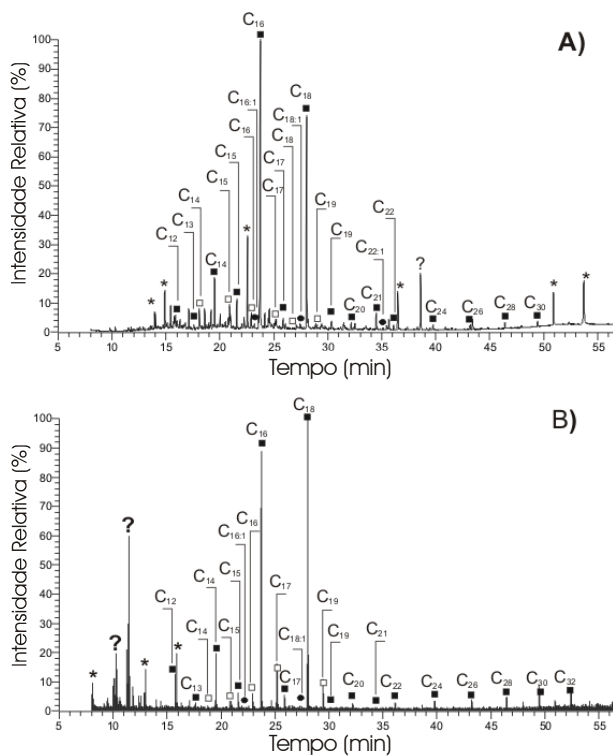


Figura 19 - Cromatogramas referentes às frações ácidas “livres” (A) TPI (56-84 cm) e (B) TM 1 (20-40 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.

Resultados e Discussões

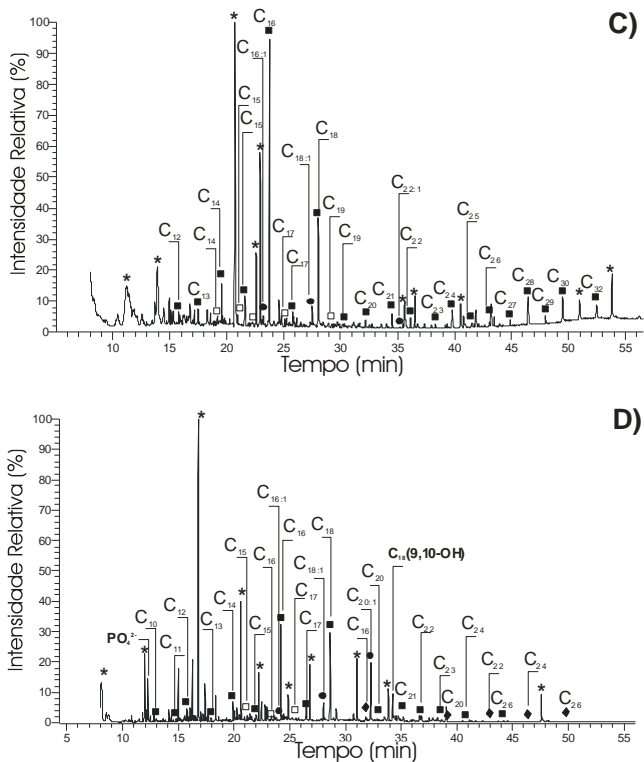


Figura 20 - Cromatogramas referentes às frações ácidas “livres” (C) Argissolo 1 (38-55 cm) e (D) TPI 2 (22-38 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.

Resultados e Discussões

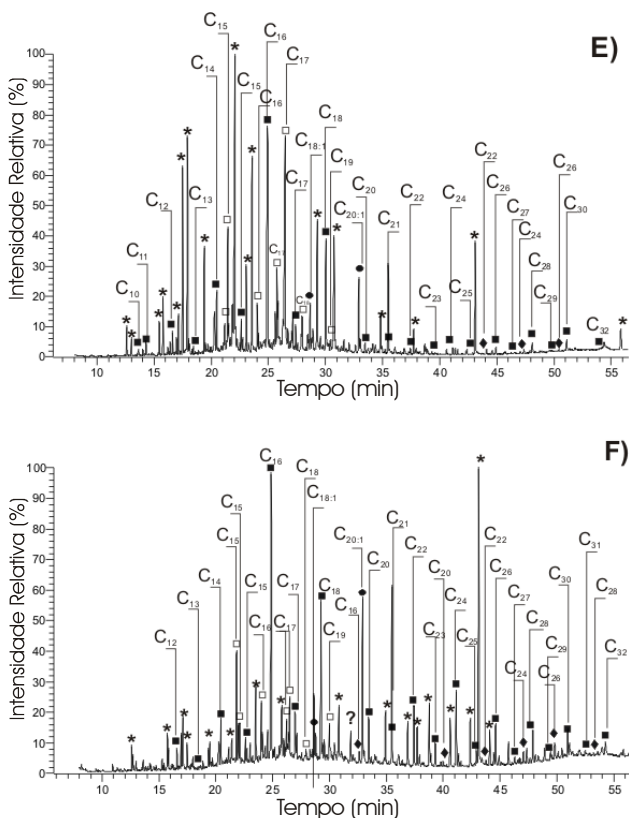


Figura 21 - Cromatogramas referentes às frações ácidas “livres” (E) TPI 3 (22-48 cm) e (F) TPI 4 (20-44 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω-hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.

Resultados e Discussões

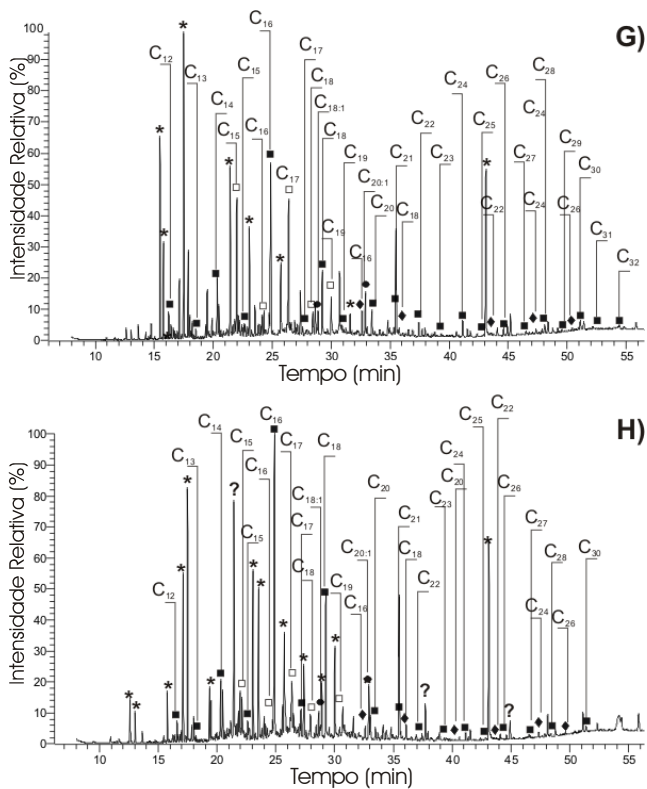


Figura 22 - Cromatogramas referentes às frações ácidas “livres” (G) TM 2 (14-40 cm) e (H) TM 3 (21-31 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.

Resultados e Discussões

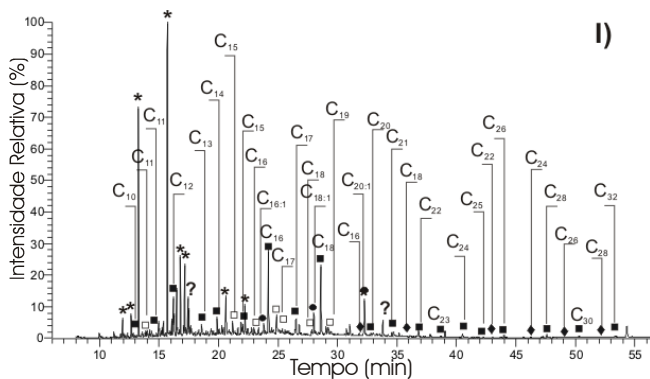


Figura 23 - Cromatograma referente à fração ácida “livre” (I) Argissolo 2 (20-40 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; *- contaminação.

Os compostos majoritários detectados na fração ácida “livre” de todos os solos foram os ácidos *n*-alcanóicos saturados, seguidos pelos ácidos alcanóicos ramificados, insaturados e ácidos ω -hidroxialcanóico (Tabela 11).

Resultados e Discussões

Tabela 11 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos presentes na fração ácida “livre” dos solos estudados.

Ácidos	Argissolo 1 (cm)					Argissolo 2 (cm)				
	0-15	15-38	38-55	55-90	90-130	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
n-saturados	84,54	94,99	184,22	143,06	141,95	140,39	177,08	120,93	75,69	18,43
Ramificados	23,36	15,30	14,54	12,30	6,20	11,92	27,20	2,90	1,20	0,29
Insaturados	2,28	3,23	2,78	3,19	4,26	6,91	20,53	7,37	10,08	2,85
ω-OH	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,85	2,97	0,02	0,01	Nd*

(continuação) Tabela 11 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos presentes na fração ácida “livre” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 1 (cm)				TPI 2 (cm)				
	0-36	36-56	56-84	84-150	0-22	22-38	38-55	55-68	68-100
n-saturados	138,55	478,71	282,87	383,92	89,52	346,23	533,60	277,60	337,22
Ramificados	15,87	21,04	15,70	13,08	37,89	25,04	14,14	17,90	9,01
Insaturados	0,89	4,68	0,82	Nd*	9,69	51,39	98,25	32,98	57,24
ω-OH	4,14	1,50	Nd*	Nd*	9,39	1,52	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) **Tabela 11** - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos presentes na fração ácida “livre” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 3 (cm)					TPI 4 (cm)				
	0-22	22-48	48-60	60-100	100-180	0-20	20-44	44-73	73-108	108-125
n-saturados	137,64	222,21	144,36	51,41	12,53	66,15	53,57	25,54	48,69	17,32
Ramificados	56,17	64,21	14,65	18,60	10,86	14,07	17,24	10,06	11,03	1,81
Insaturados	17,66	17,42	7,98	11,99	7,87	8,30	4,60	3,43	4,61	1,99
ω-OH	0,09	0,65	Nd*	Nd*	Nd*	2,48	1,21	1,08	0,94	Nd*

(continuação) **Tabela 11** - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos presentes na fração ácida “livre” dos solos estudados.

Ácidos	TM 1 (cm)				TM 2 (cm)				TM 3 (cm)		
	0-10	10-20	20-40	40-100	0-14	14-40	40-58	58-72	0-21	21-31	31-42
n-saturados	174,20	333,80	78,88	86,03	23,65	35,31	74,42	39,57	59,83	45,48	40,90
Ramificados	9,41	11,95	7,95	5,24	7,62	5,21	12,36	16,46	12,99	6,95	6,26
Insaturados	8,40	3,06	Nd*	5,24	3,07	3,52	4,52	0,17	3,41	2,64	2,07
ω-OH	Nd*	Nd*	Nd*	Nd	1,15	1,10	0,70	0,05	2,81	0,86	0,74

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Resultados e Discussões

A contribuição relativa de ácidos com cadeias hidrocarbônicas médias (C_{10} - C_{18}) variou entre 82,60% (15-38) e 97,70% (90-130) para o argissolo 1, entre 94,90% (20-40 cm) e 100% (60-100 cm) para o argissolo 2, entre 92,20% (0-36 cm) e 100% (84-150 cm) para o solo TPI 1, entre 96,40% (0-22 cm) e 100% (55-100 cm) para o solo TPI 2, entre 84,90% (0-22 cm) e 99,60% (100-180 cm) para o solo TPI 3, entre 72,60% (20-44 cm) e 98,40% (108-125 cm) para o solo TPI 4, entre 92,80% (20-40 cm) e 98,20% (40-100 cm) para o solo TM 1, entre 74,00% (0-14 cm) e 95,90% (58-72 cm) para o solo TM 2 e entre 71,40% (0-21 cm) e 95,50% (21-31 cm) para o solo TM 3.

As distribuições relativas dos ácidos monocarboxílicos de cadeia linear saturada na fração dos lipídios “livres” (E1, F4), obtidas das amostras de sedimento: Argissolo 1 e Argissolo 2, TPI 1 e TPI 2, TPI3 e TPI 4 e, TM 1, TM 2 e TM 3 são mostrados nas Figuras 24, 25, 26 e 27, respectivamente. O extrato livre para cada amostra mostrou uma distribuição monomodal praticamente idêntica para os ácidos de cadeia média (C_{10} - C_{18}) e longa ($>C_{20}$), com um máximo em C_{16} em todas as amostras, exceto nos solos: argissolo 2 (entre as profundidades de 0-20 e 40-100 cm) (Figura 24), na superfície dos solos TPI 1 (0-36 cm) e TPI 2 (0-22 cm), no solo TPI 2 (entre as profundidades de 38-55 cm) e no solo TPI 4 (entre as profundidades de 20-44 e 73-108 cm), onde o máximo foi obtido para o ácido C_{18} . A predominância de ácidos com cadeias hidrocarbônicas pares foi também observada em todos os solos.

À medida que a profundidade aumenta ocorre uma diminuição na contribuição relativa dos ácidos de cadeia longa para todos os solos. A partir de 84 cm e 36 cm de profundidade, respectivamente, para o solo TPI 1 e TPI 2 (Figura 25), não foi observado contribuição relativa a esses ácidos. A Figura 26 mostra que as contribuições relativas dos ácidos de cadeias hidrocarbônicas longas nos solos TPI

Resultados e Discussões

3 e TPI 4 são observadas em todas as profundidades, sendo superiores aos demais solos TPI. A Figura 27 mostra que para os solos de TM 1, TM 2 e TM 3 a distribuição relativa dos ácidos lineares saturados foi bastante similar, sendo que a contribuição relativa a ácidos de cadeia longa diminui a medida que as profundidades aumentam.

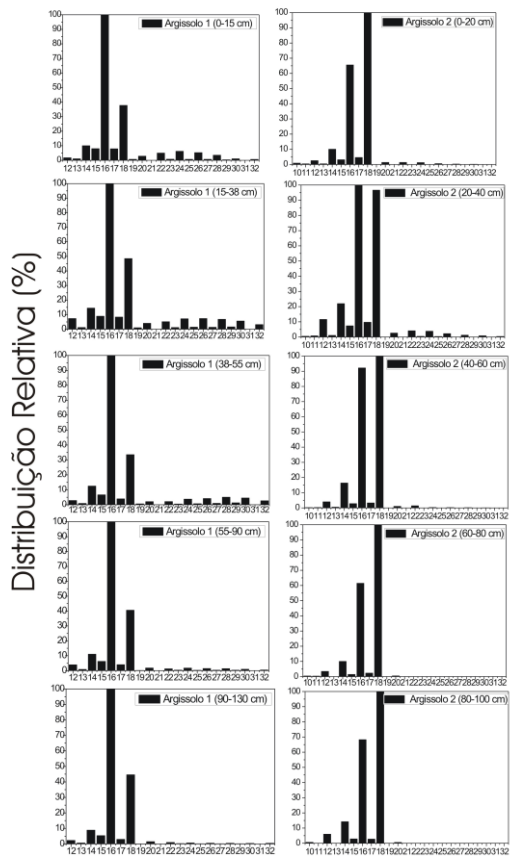
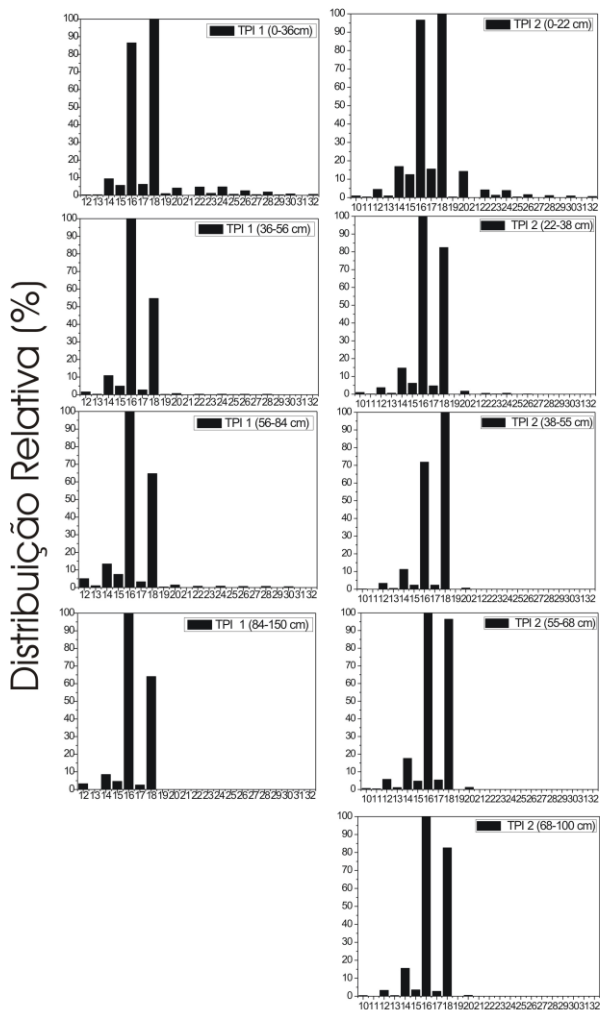


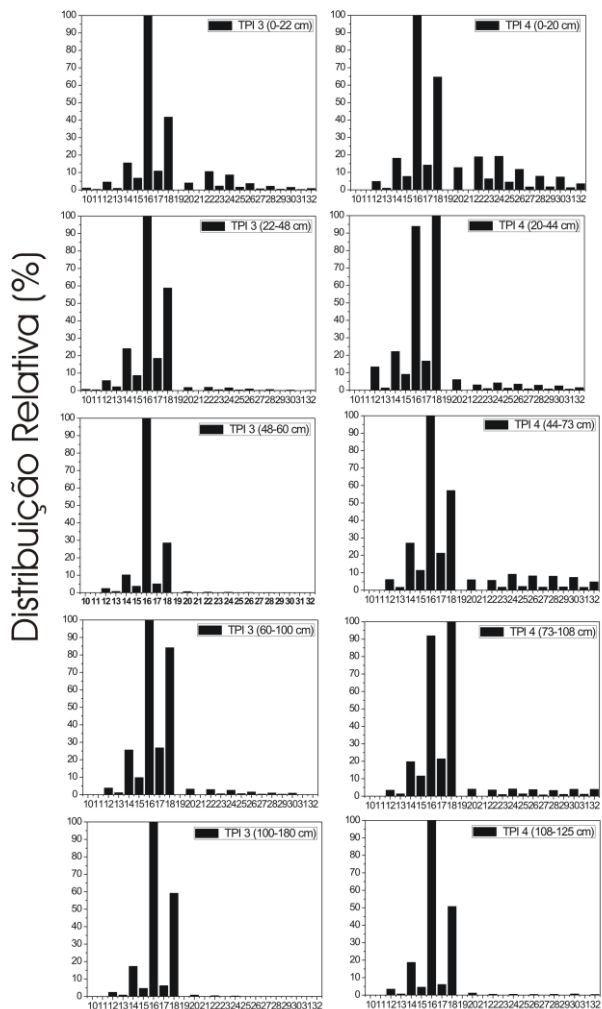
Figura 24. Distribuição relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos na fração ácida "livre" dos solos: Argissolo 1 e Argissolo 2.

Resultados e Discussões



Número de átomos de carbono
Figura 25 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos *n*-alcânicos na fração ácida "livre" dos solos: TPI 1 e TPI 2.

Resultados e Discussões



Número de átomos de carbono
Figura 26 - Distribuição relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos na fração ácida "livre" dos TPI 3 e TPI 4.

Resultados e Discussões

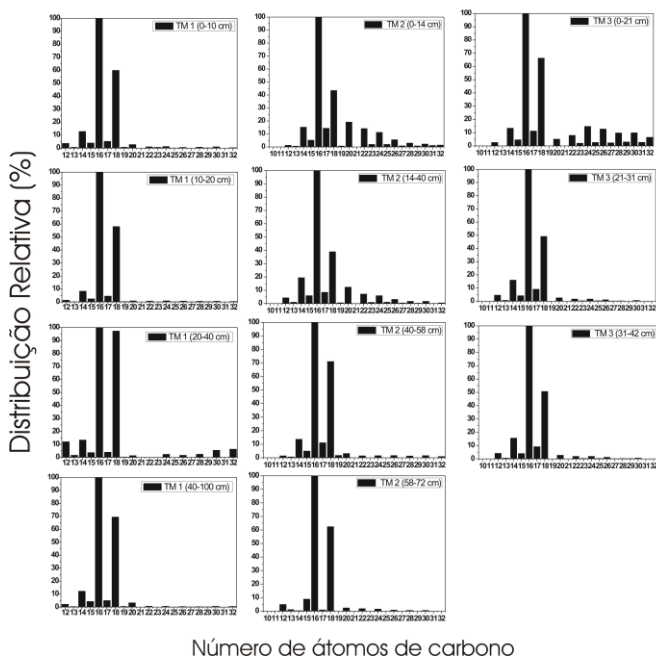


Figura 27 - Distribuição relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos na fração ácida "livre" dos solos: TM 1, TM 2 e TM 3.

5.1.1.2 Ácidos monocarboxílicos de cadeia ramificada saturada

Ácidos ramificados com cadeias hidrocarbônicas entre $C_{14:0}$ - $C_{19:0}$, principalmente *iso* e *anteiso* $Ac_{15:0}$ e $Ac_{17:0}$, foram observados em todos os solos e todas as profundidades, com concentrações totais (Tabela 11) menores que a dos ácidos lineares saturados. A presença destes ácidos é o principal indicativo da atividade bacteriana, incluindo as espécies Gram-positivas em geral (Volkman *et al.*; 1980; Taylor e Parkers, 1983) e as Gram-negativas sulfato-redutoras (Wakeham e Beier, 1991).

Resultados e Discussões

As concentrações totais destes ácidos variaram entre 6,20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (100-180 cm) e 23,36 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) para o argissolo 1, entre 0,29 $\mu\text{g g}^{-1}$ (80-100 cm) e 27,20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (20-40 cm) para o argissolo 2, entre 13,08 $\mu\text{g g}^{-1}$ (84-150 cm) e 21,04 $\mu\text{g g}^{-1}$ (36-56 cm) para o solo TPI 1, entre 9,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ (68-100 cm) e 37,89 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) para o solo TPI 2, entre 10,86 $\mu\text{g g}^{-1}$ (100-180 cm) e 64,21 $\mu\text{g g}^{-1}$ (22-48 cm) para o solo TPI 3, entre 1,81 $\mu\text{g g}^{-1}$ (108-125 cm) e 17,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ (20-44 cm) para o solo TPI 4, entre 5,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ (40-100 cm) e 11,95 $\mu\text{g g}^{-1}$ (10-20 cm) para o solo TM 1, entre 5,21 $\mu\text{g g}^{-1}$ (14-40 cm) e 16,44 $\mu\text{g g}^{-1}$ (58-72 cm) para o solo TM 2 e entre 6,26 $\mu\text{g g}^{-1}$ (31-42 cm) e 12,99 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-21 cm) para o solo TM 3 (Tabela 11). Como se pode perceber, a maior e menor atividade bacteriana são observadas nas primeiras e nas últimas profundidades, respectivamente, para todos os solos, com exceção para o solo TM 2, o que se deve a presença predominante de bactérias aeróbicas nestes solos.

5.1.1.3. Ácidos monocarboxílicos de cadeia linear insaturada

A presença de ácidos insaturados com cadeia hidrocarbônica entre $\text{C}_{16:1}$ e $\text{C}_{22:1}$ também foi observada em todos os solos, com exceção do solo TPI 1 (84-150 cm) e do solo TM 1 (20-40 cm).

A presença desses ácidos e a localização da insaturação dão informações sobre a possível origem destes. A presença do ácido 6-hexadecenoico ($\text{C}_{16:1\omega 10}$) e do ácido 11(E)-octadecanoico ($\text{C}_{18:1\omega 7}$) indicam contribuição bacteriana de espécies Gram-negativas aeróbicas (Shaw, 1974; Perry *et al.*, 1979) e Gram-positivas (Volkman *et al.*, 1980), já a presença de $\text{C}_{18:1\omega 9}$ em maiores proporções e, $\text{C}_{18:1\omega 7}$ e $\text{C}_{16:1\omega 10}$ em menores proporções pode sugerir a incorporação de gorduras e óleos de peixes Amazônicos nestes solos (Almeida e Franco, 2007; Almeida *et al.*, 2008).

Resultados e Discussões

As concentrações totais destes ácidos nos solos variaram entre $2,28 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) e $4,26 \mu\text{g g}^{-1}$ (100-180 cm) para o argissolo 1, entre $2,85 \mu\text{g g}^{-1}$ (80-100 cm) e $20,53 \mu\text{g g}^{-1}$ (20-40 cm) para o argissolo 2, entre $0 \mu\text{g g}^{-1}$ (84-150 cm) e $4,68 \mu\text{g g}^{-1}$ (36-56 cm) para o solo TPI 1, $9,69 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) e $98,25 \mu\text{g g}^{-1}$ (38-55 cm) para o solo TPI 2, entre $7,87 \mu\text{g g}^{-1}$ (100-180 cm) e $17,66 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) para o solo TPI 3, entre $1,99 \mu\text{g g}^{-1}$ (108-125 cm) e $8,30 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-20 cm) para o solo TPI 4, entre $0 \mu\text{g g}^{-1}$ (20-40 cm) e $8,40 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-10 cm) para o solo TM 1, entre $3,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-14 cm) e $4,52 \mu\text{g g}^{-1}$ (40-58 cm) para o solo TM 2 e entre $2,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (31-42 cm) e $3,41 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-21 cm) para o solo TM 3 (Tabela 11). Como pode ser visto a distribuição destes ácidos de acordo com as profundidades é aleatória para todos os solos. A contribuição relativa máxima observada para os argissolos 1 e 2, solos TPI 2, TPI 3 e TPI 4 e solo TM 3 deve-se ao ácido $\text{Ac}_{20:1}$ e para os solos TPI 1, TM 2 e TM 3 deve-se ao ácido $\text{Ac}_{18:1}$.

5.1.2. Álcoois

Os álcoois saturados (na forma de trimetilsilil éteres) foram identificados na fração 3 do extrato livre, através dos fragmentos característicos $m/z=75$ $[(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}]^+$, $m/z=97$ e $[\text{M}-15]^+$ (massa molar menos uma metila (CH_3) do grupo trimetilsil $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-]$). Foram identificados álcoois com cadeia hidrocarbônica, preferencial ou exclusivamente pares, entre $\text{C}_{12:0}$ e $\text{C}_{32:0}$ ($[\text{M}-15]^+=243, 257, 271, 285, 299, 313, 327, 341, 355, 383, 397, 411, 439, 467, 495$ e 523), com o máximo variáveis entre os solos e mesmo entre os perfis de cada solo (Tabela 12).

As Figuras 28, 29, 30 e 31 mostram a distribuição relativa dos álcoois, com a profundidade, nos diferentes solos. Todos os solos apresentam máxima composição para os álcoois saturados com cadeias hidrocarbônicas médias ($\text{C}_{12:0}$ - $\text{C}_{20:0}$), onde na maioria dos perfis não foi observada a

Resultados e Discussões

presença de álcoois saturados de cadeia hidrocarbônica longa ($>C_{20:0}$).

No argissolo 1, entre 0-90 cm de profundidade, e no argissolo 2, entre 0-40 cm, foram observados tanto álcoois de cadeia média quanto de cadeia longa. Após 90 cm nenhum álcool saturado foi detectado no argissolo 1 e após 40 cm apenas álcoois de cadeia média foram detectados no argissolo 2 (Figura 28).

No solo TPI 1 foram observados apenas álcoois saturados com cadeias hidrocarbônicas médias. A distribuição dos álcoois no solo TPI 2 mostrou-se aleatória, sendo observado apenas álcoois de cadeia média, com exceção do perfil entre 38-55 cm (Figura 29).

Nos solos TPI 3, TPI 4, TM 2 e TM 3 foram observados álcoois saturados de cadeia média e longa entre as profundidades de 0-60 cm, 0-73 cm, 0-58 cm e 0-42 cm, respectivamente (Figuras 30 e 31). Na superfície do solo TM 1 também foram observados álcoois de cadeia longa. Porém, após 10 cm de profundidade, os perfis de distribuição dos álcoois mostraram-se aleatórios para esses solos, sendo observada apenas a presença de alguns álcoois em consideráveis concentrações.

A presença de álcoois saturados de cadeias longas ($>C_{20:0}$) nas primeiras profundidades dos solos (superfície): argissolo 1 e 2, solo TPI 3 e TPI 4 e solo TM 1, TM 2 e TM 3; reflete a incorporação recente de plantas superiores (Cranwell, 1982; Bull *et al.*, 1999).

Resultados e Discussões

Tabela 12 - Distribuição semi quantitativa (em ng g⁻¹) dos álcoois saturados presentes no extrato “livre” dos solos estudados.

Solos	C _{12:0}	C _{13:0}	C _{14:0}	C _{15:0}	C _{16:0}	C _{17:0}	C _{18:0}	C _{19:0}	C _{20:0}	C _{22:0}	C _{23:0}	C _{24:0}	C _{26:0}	C _{28:0}	C _{30:0}	C _{32:0}
Arg.issolo1 (0-15 cm)	194	29,0	122	39,0	233	27,0	369	15,0	58,0	60,0	9,00	60,0	84,0	84,0	56,0	27,0
Argissolo1 (15-38 cm)	1.054	87,0	580	148	804	Nd*	1.011	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	116	122	Nd*
Argissolo1 (38-55 cm)	103	Nd*	162	Nd*	84,0	Nd*	121	Nd*	Nd*	33,0	Nd*	29,0	35,0	59,0	16,0	Nd*
Argissolo1 (55-90 cm)	11,0	Nd*	13,0	Nd*	36,0	Nd*	92,0	Nd*	48,0	11,0	Nd*	12,0	7,00	13,0	Nd*	Nd*
Argissolo1 (90-130 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Argissolo2 (0-20 cm)	9,00	Nd*	40,0	Nd*	15,0	Nd*	11,0	Nd*	6,00	1,00	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Argissolo2 (20-40 cm)	1.670	Nd*	59,0	26,0	220	Nd*	149	Nd*	10,0	13,0	2,00	7,00	4,00	4,00	Nd*	Nd*
Argissolo2 (40-60 cm)	317	Nd*	589	Nd*	163	Nd*	299	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Argissolo2 (60-80 cm)	717	Nd*	347	Nd*	251	Nd*	293	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Argissolo2 (80-100 cm)	211	6,00	177	4,00	37,0	Nd*	40,0	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 12 - Distribuição semi quantitativa (em ng g⁻¹) dos álcoois saturados presentes no extrato “livre” dos solos estudados.

Solos	C _{12:0}	C _{13:0}	C _{14:0}	C _{15:0}	C _{16:0}	C _{17:0}	C _{18:0}	C _{19:0}	C _{20:0}	C _{22:0}	C _{23:0}	C _{24:0}	C _{26:0}	C _{28:0}	C _{30:0}	C _{32:0}
TPI 1 (0-36 cm)	118	15,0	81,0	Nd*	137	Nd*	252	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 1 (36-56 cm)	223	Nd*	81,0	Nd*	125	Nd*	477	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 1 (56-84 cm)	123	18,0	117	35,0	227	13,0	609	Nd*	26,0	7,00	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 1 (84-150 cm)	81,0	Nd*	82,0	Nd*	168	Nd*	509	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 2 (0-22 cm)	213	92,0	234	78,0	155	22,0	311	Nd*	23,0	12,0	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 2 (22-38 cm)	165	54,0	919	72,0	197	Nd*	1.700	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 2 (38-55 cm)	59,0	9,00	57,0	17,0	111	6,00	294	Nd*	12,0	3,00	Nd*	7,00	4,00	5,00	3,00	Nd*
TPI 2 (55-68 cm)	39,0	Nd*	40,0	Nd*	82,0	Nd*	247	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 2 (68-100 cm)	94,0	Nd*	53,0	Nd*	18,0	Nd*	11,0	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 3 (0-22 cm)	17,0	Nd*	17,0	Nd*	43,0	Nd*	31,0	Nd*	Nd*	4,00	Nd*	2,00	5,00	3,00	Nd*	Nd*
TPI 3 (22-48 cm)	563	Nd*	413	Nd*	310	Nd*	451	Nd*	34,0	2,00	Nd*	17,0	17,0	28,0	30,0	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 12 - Distribuição semi quantitativa (em ng g⁻¹) dos álcoois saturados presentes no extrato “livre” dos solos estudados.

Solos	C _{12:0}	C _{13:0}	C _{14:0}	C _{15:0}	C _{16:0}	C _{17:0}	C _{18:0}	C _{19:0}	C _{20:0}	C _{22:0}	C _{23:0}	C _{24:0}	C _{26:0}	C _{28:0}	C _{30:0}	C _{32:0}
TPI 3 (48-60 cm)	387	Nd*	272	Nd*	24,0	Nd*	104	Nd*	Nd*	4,00	Nd*	3,00	5,00	8,00	Nd*	Nd*
TPI 3 (60-100 cm)	67,0	Nd*	79,0	Nd*	47,0	Nd*	50,0	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 3 (100-180 cm)	133	Nd*	125	Nd*	95,0	Nd*	183	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 4 (0-20 cm)	25,0	12,0	26,0	Nd*	28,0	Nd*	44,0	Nd*	10,0	12,0	Nd*	3,00	7,00	2,00	7,00	Nd*
TPI 4 (20-44 cm)	16,0	2,00	12,0	Nd*	8,00	Nd*	7,00	Nd*	8,00	8,00	Nd*	6,00	8,00	10,0	13,0	Nd*
TPI 4 (44-73 cm)	18,0	8,00	23,0	Nd*	11,0	Nd*	38,0	Nd*	Nd*	2,00	Nd*	2,00	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 4 (73-108 cm)	33,0	Nd*	44,0	Nd*	36,0	Nd*	69,0	Nd*	7,00	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 4 (108-125 cm)	145	Nd*	107	Nd*	54,0	Nd*	42,0	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TM 1 (0-10 cm)	463	61,0	265	75,0	440	32,0	992	Nd*	102	126	Nd*	122	142	186	144	86,0
TM 1 (10-20 cm)	206	Nd*	99,0	Nd*	156	Nd*	258	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	141	149	Nd*	Nd*	Nd*
TM 1 (20-40 cm)	69,0	Nd*	38,0	Nd*	79,0	Nd*	163	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 12 - Distribuição semi quantitativa (em ng g⁻¹) dos álcoois saturados presentes no extrato “livre” dos solos estudados.

Solos	C _{12:0}	C _{13:0}	C _{14:0}	C _{15:0}	C _{16:0}	C _{17:0}	C _{18:0}	C _{19:0}	C _{20:0}	C _{22:0}	C _{23:0}	C _{24:0}	C _{26:0}	C _{28:0}	C _{30:0}	C _{32:0}
TM 1 (40-100 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	47,0	Nd*	86,0	Nd*	64,0	68,0	Nd*	74,0	56,0	Nd*	Nd*	Nd*
TM 2 (0-14 cm)	55,0	Nd*	62,0	Nd*	33,0	Nd*	16,0	Nd*	1,00	Nd*	Nd*	1,00	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TM 2 (14-40 cm)	252	Nd*	150	Nd*	78,0	Nd*	44,0	Nd*	Nd*	Nd*	7,00	Nd*	8,00	8,00	6,00	Nd*
TM 2 (40-58 cm)	748	Nd*	638	Nd*	267	Nd*	300	Nd*	20,0	12,0	Nd*	11,0	22,0	27,0	22,0	Nd*
TM 2 (58-72 cm)	5,00	Nd*	16,0	Nd*	9,00	Nd*	7,00	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TM 3 (0-21 cm)	70,0	Nd*	54,0	Nd*	37,0	Nd*	73,0	Nd*	6,00	21,0	Nd*	25,0	43,0	51,0	41,0	Nd*
TM 3 (21-31 cm)	152	Nd*	157	Nd*	81,0	Nd*	75,0	Nd*	5,00	6,00	Nd*	7,00	11,0	14,0	12,0	Nd*
TM 3 (31-42 cm)	125	Nd*	128	Nd*	72,0	Nd*	72,0	Nd*	4,00	6,00	Nd*	7,00	12,0	14,0	13,0	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Resultados e Discussões

Em geral álcoois saturados são conhecidos como componentes derivados de biopoliésteres (Kolattukudy, 1980), sendo a presença destes também um indicativo da incorporação de cutina e suberina. Estes álcoois saturados têm sido detectados como menor componente no extrato livre de solos repelentes de água (solos com baixa infiltração de água) (Mainwaring *et al.*, 2004). Tais solos são originados pela deposição de matéria orgânica hidrofóbica e anfifílica nos solos (McGhie e Posner, 1981; Horne e McIntosh, 2000).

Resultados e Discussões

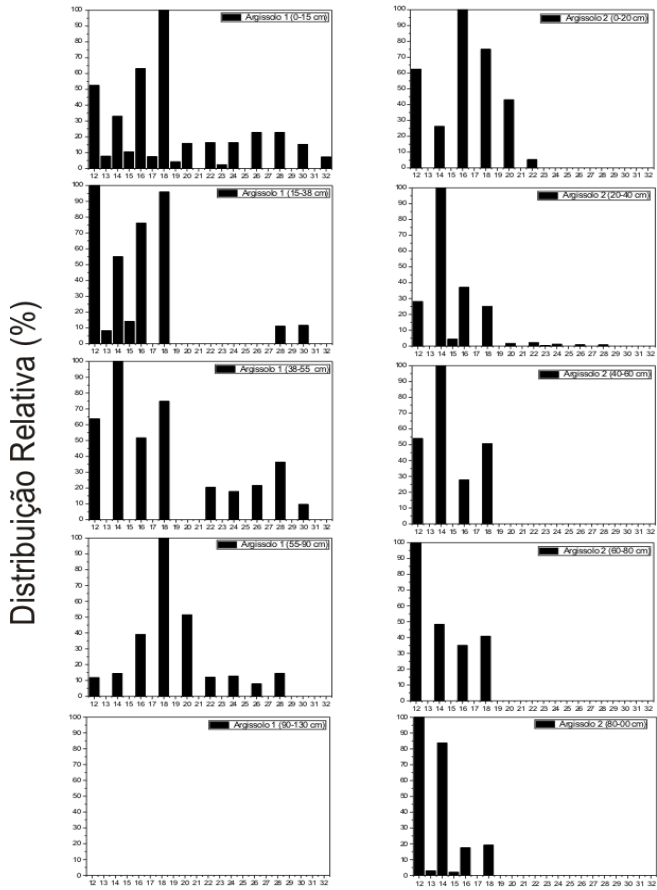
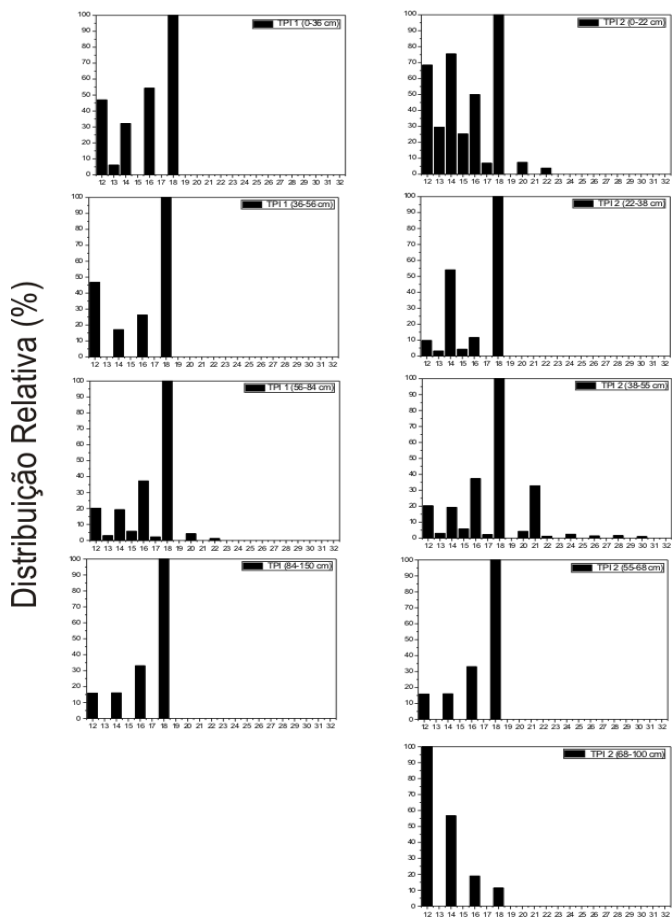


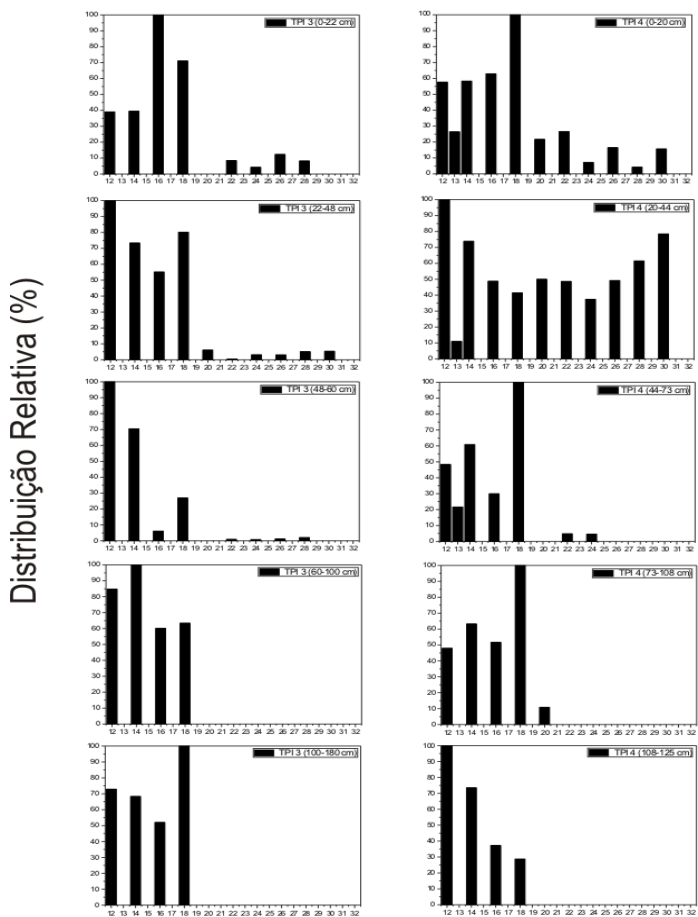
Figura 28 - Distribuição Relativa (%) dos álcoois saturados na fração "livre" dos solos: Argissolo 1 e Argissolo 2.

Resultados e Discussões



Número de átomos de carbono
Figura 29 - Distribuição Relativa (%) dos álcoois saturados na fração "livre" dos solos: TPI 1 e TPI 2.

Resultados e Discussões



Número de átomos de carbono
Figura 30 - Distribuição Relativa (%) dos álcoois saturados na fração "livre" dos solos: TPI 3 e TPI 4.

Resultados e Discussões

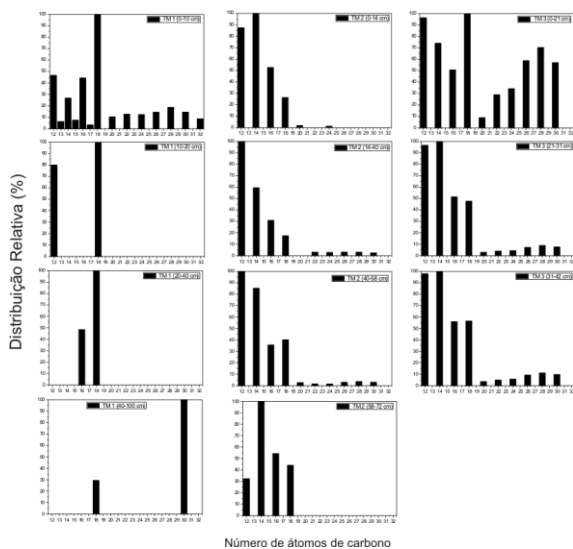


Figura 31- Distribuição Relativa (%) dos álcoois saturados na fração "livre" dos solos: TM 1, TM 2 e TM 3.

5.1.3. Esteróis

O colest-5-en-3 β -ol (colesterol) (Figura 32) foi detectado (na fração 3 do extrato "livre") em todas as profundidades do solo TPI 1, entre 0-55 cm do solo TPI 2, entre 0-20 cm e 73-108 cm do solo TPI 4 e entre 0-48 cm do argissolo 1; não sendo detectado nos demais solos analisados. As quantidades desse esterol no solo TPI 1 decresceu com o aumento da profundidade do solo, sendo as concentrações observadas com valores entre 0,032 $\mu\text{g g}^{-1}$ (84-150 cm) e 0,083 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-36 cm).

Nos solos TPI 2 e TPI 4 também foram detectadas a presença de colesterol, com as seguintes concentrações: 0,022 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm), 0,021 $\mu\text{g g}^{-1}$ (22-38 cm) e 0,026 $\mu\text{g g}^{-1}$ (38-55 cm) para o solo TPI 2 e, 0,030 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-20 cm) e 0,032 $\mu\text{g g}^{-1}$ (73-108 cm). A presença de colesterol nas

Resultados e Discussões

maiores profundidades mostra uma incorporação mais antiga deste ao solo.

A presença deste esteroide pode ser um indicativo da incorporação de gordura (principalmente animal) ou mesmo, a atividade de artrópodes que podem sintetizar o colesterol a partir de outros esteróis (tais como β -sitosterol) (Svoboda e Thompson, 1985; Nes *et al.*, 1997; Hansel *et al.*, 2008), o que pode explicar a presença de colesterol em concentrações entre $0,002 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) e $0,004 \mu\text{g g}^{-1}$ (22-48 cm), na superfície do argissolo 1. Nenhum outro esteroide foi detectado em quantidade significativa em nenhum dos solos estudados, o que reforça que a origem do colesterol deve-se a incorporação de gorduras ao solo.

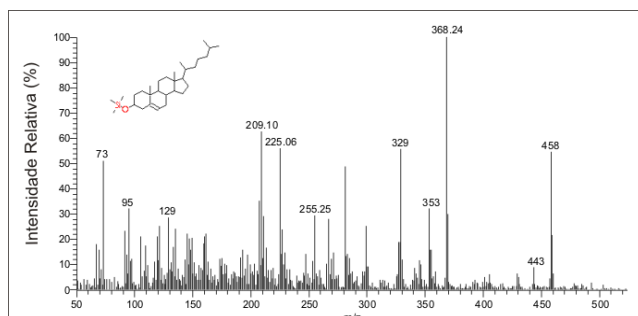


Figura 32. Espectro de massas do colesterol na forma de éster metílico-trimetilsilil éter obtido no solo TPI (56-84 cm).

5.1.4. Hidroxiácidos

Estes ácidos são os principais componentes da cutina, suberina e ceras epicuticulares de planta superiores (Eglinton *et al.*, 1968; Volkman *et al.*, 1980; Walton, 1990). Porém, a formação biológica de hidroxiácidos é caracterizada pela alta diversidade em termos de precursores e composição química. A presença destes ácidos em matéria orgânica sedimentar pode ser originária

Resultados e Discussões

da produção diagenética, como por exemplo, através da oxidação microbiológica de ácidos monocarboxílico ou à despolimerização de tecidos vegetais (cutina e suberina).

A oxidação diagenética preferencialmente resulta na formação de β -, ω e (ω -1) hidroxiácidos uma vez que (i) a rota de β -oxidação é mais eficiente que α na produção de hidroxiácidos como intermediários no catabolismo de ácidos carboxílicos e (ii) ω e (ω -1) são comumente produzidos pela oxidação terminal de ácidos graxos e intermediários na oxidação de ácidos mono a dicarboxílicos (Kawamura *et al.*, 1987).

Os ω -OH ácidos foram identificados a partir de seus espectros de massas característicos na forma de ésteres metílicos e trimetilsilil éteres, pelos fragmentos chave como m/z 75 ($(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}^+$), m/z 146 ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{SiO}_2^+$), $[\text{M}-15]^+$ ($\text{M}-\text{CH}_3^+$), $[\text{M}+3]^+$ ($\text{M}-(\text{CH}_3)+(\text{H}_2\text{O})$) e $[\text{M}-47]^+$. Não foram detectados e/ou identificados α e β -OH ácidos na fração ácida “livre” de nenhuma das amostras analisadas.

ω -hidroxiácidos com cadeias hidrocarbônicas entre $\text{Ac}_{16:0}$ - $\text{Ac}_{28:0}$ foram recuperados em alguns solos conforme Tabela 11.

A maior contribuição relativa desses ácidos encontra-se nas superfícies dos solos.

A Figura 33 mostra que a distribuição relativa dos ω -OH ácidos nas superfícies dos solos TPI 1 (0-36 cm) e TPI 2 (0-22 cm) é semelhante, tendo como ácido majoritário o $\text{Ac}_{24:0}$.

Resultados e Discussões

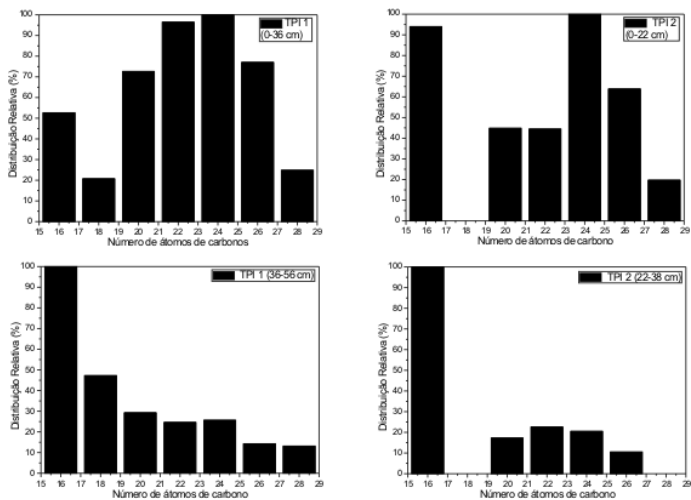


Figura 33 - Distribuição Relativa (%) dos ω -hidroxiácidos na fração ácida "livre" dos solos TPI 1 e TPI 2.

A Figura 34 mostra que o solo TPI 3 apresenta como ω -OH ácido majoritário o $\text{Ac}_{22:0}$ e após 48 cm a presença desses ácidos não é observada. Para o solo TPI 4 ocorre uma distribuição relativa semelhante em todas as profundidades, sendo o ω -OH ácido predominante o $\text{Ac}_{26:0}$.

Resultados e Discussões

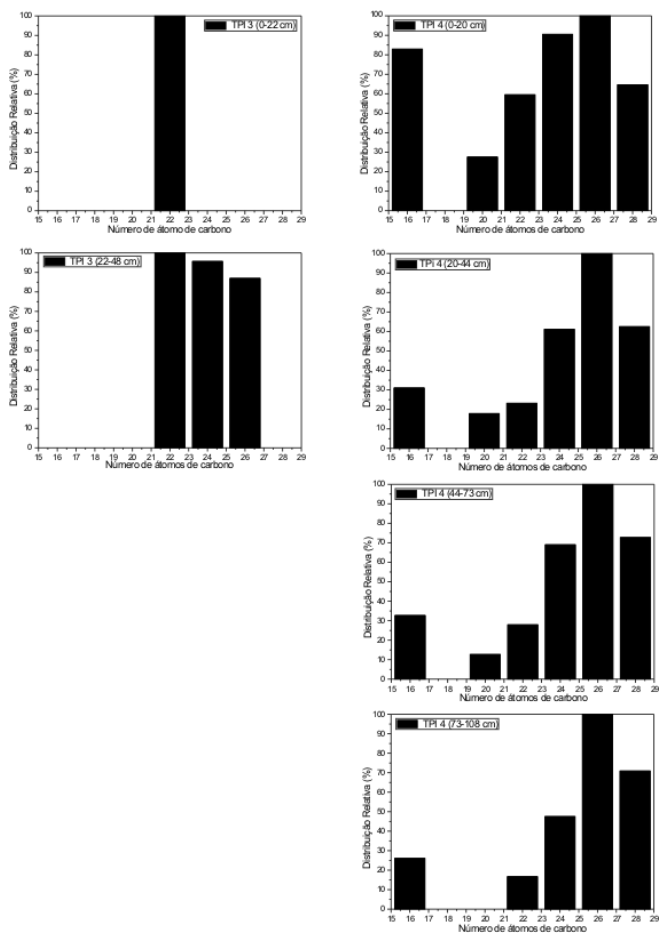


Figura 34 - Distribuição Relativa (%) dos ω -hidroxiácidos na fração ácida "livre" dos solos TPI 3 e TPI 4.

A Figura 35 mostra que para o argissolo 2 e para os solos TM 2 e TM 3 a distribuição relativa dos ω -OH ácidos é variável para cada profundidade.

Resultados e Discussões

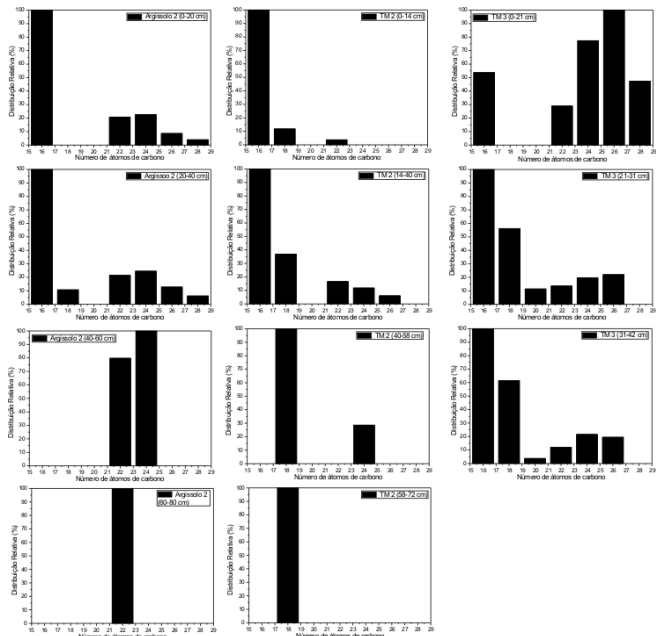


Figura 35 - Distribuição Relativa (%) dos ω -hidroxiácidos na fração ácida "livre" dos solos Argissolo 2, TM 2 e TM 3.

5.2. Fração alcalina (“HO⁻ -lábil”)

5.2.1. Ácidos

Os ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados e insaturados na fração “HO⁻ -lábil” foram identificados conforme mostrado para a fração ácida “livre” e quantificados com base no padrão interno 5 α -colestano (0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$).

As Figuras 36, 37, 38, 39 e 40 mostram a distribuição dos compostos ácidos obtidos na fração “HO⁻ -lábil” para os solos: TPI 1 e TM 1; argissolo 1 e TPI 2; TPI 3 e TPI 4 e argissolo 2, respectivamente. Nesta fração foram detectados ácidos monocarboxílicos *n*-saturados, ramificados e insaturados com cadeias hidrocarbônicas entre C_{10:0}-C_{32:0}, C₁₄-C₁₉ e C_{16:1}-C_{22:1}, utilizando os mesmos fragmentos *m/z* usados na fração ácida livre. Quatro tipos de hidroxiácidos também foram detectados nos solos: ω -hidroxiácidos, α -hidroxiácido, dihidroxiácidos vicinais e 9(10),16-dihidroxihexadecanóico. ω -hidroxiácidos e α -hidroxiácido, com cadeias hidrocarbônicas variando entre C_{16:0} e C_{30:0} e entre C_{12:0} e C_{20:0}.

Derivados da lignina/suberina (ácidos aromáticos) (*i.e.* 4-hidroxibenzóico, ácido *p*-coumárico, ácido ferúlico, ácido vanílico, etc) foram também detectados (Figuras 36, 37, 38, 39 e 40). Além desses ácidos foram detectados ácidos biliares e ácido fosfórico apenas nos solos de TPI.

Resultados e Discussões

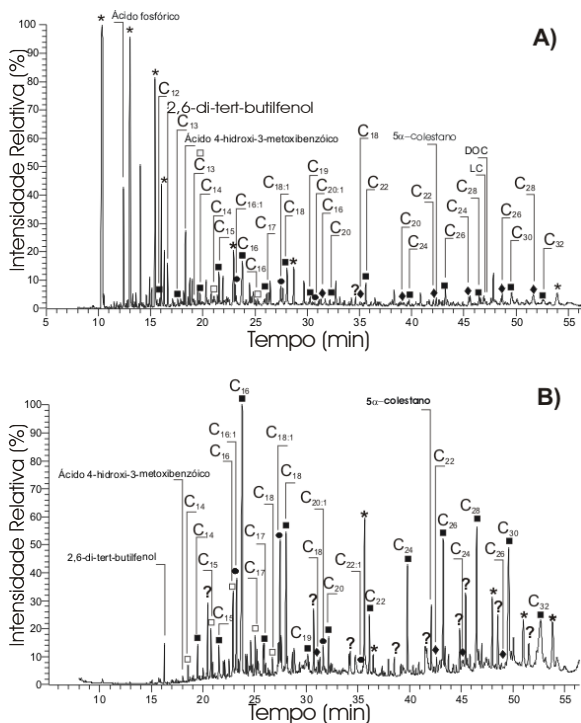


Figura 36 - Cromatogramas referentes às frações ácidas “HO⁻ - lábil” (A) TPI 1 (56-84 cm) e (B) TM 1 (20-40 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω-hidroxiácidos; ?- indefinidos; *- contaminação.

Resultados e Discussões

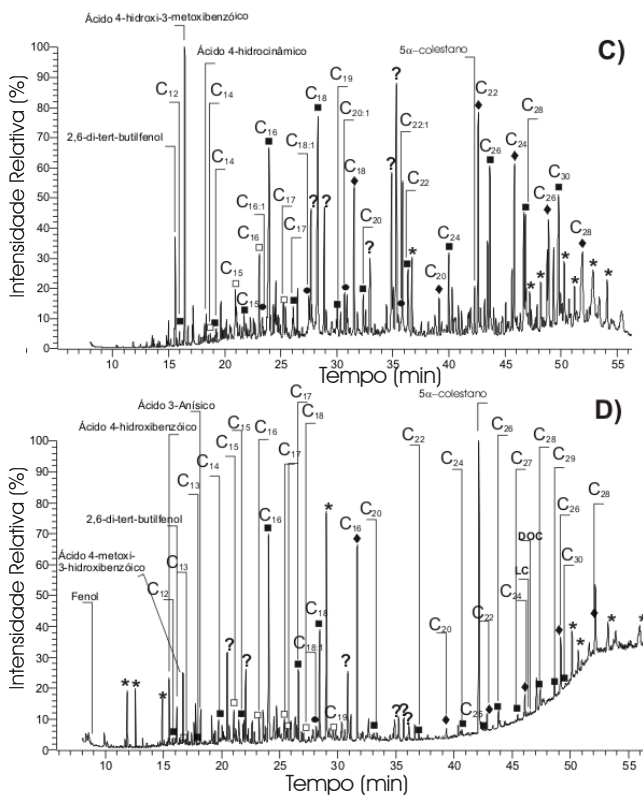


Figura 37 - Cromatogramas referentes às frações “HO⁻ lábil” (C) Argissolo 1 (38-55 cm) e (D) TPI 2 (38-55 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω-hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.

Resultados e Discussões

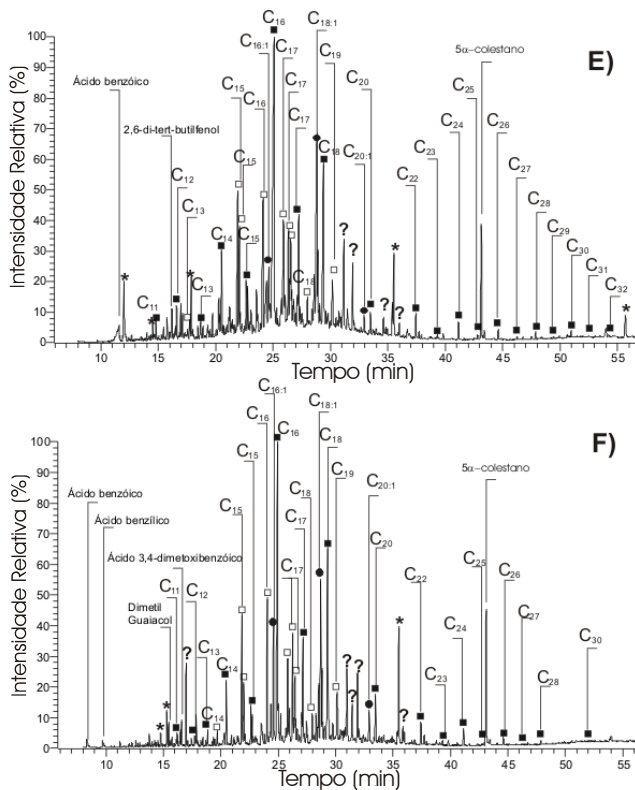


Figura 38 - Cromatogramas referentes às frações “HO⁻ -lábil” (E) TPI 3 (22-48 cm) e (D) TPI 4 (20-44 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.

Resultados e Discussões

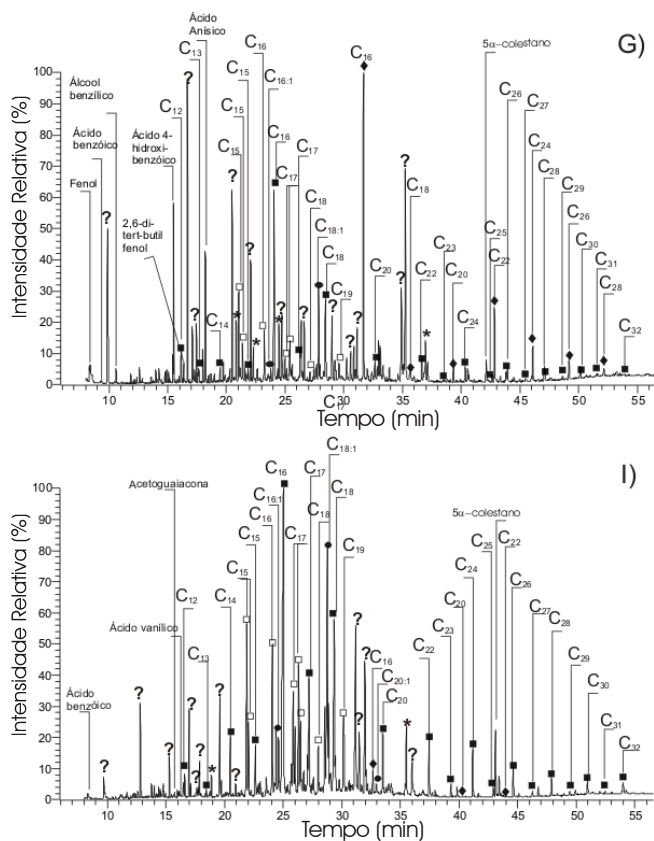


Figura 39 - Cromatogramas referentes às frações “HO⁻ -lábil” (G) TM 2 (14-40 cm) e (H) TM 3 (0-21 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.

Resultados e Discussões

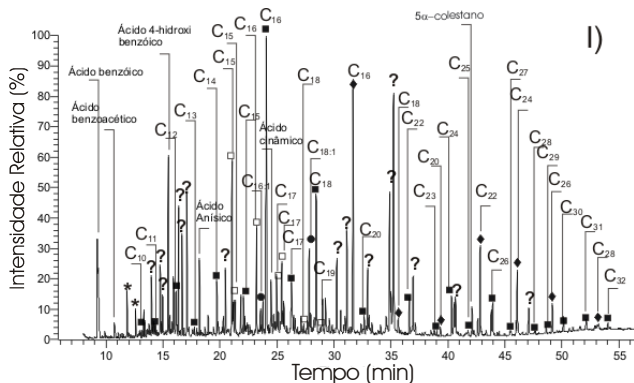


Figura 40 - Cromatograma referente à fração “HO⁻ -lábil” (I) Argissolo 2 (20-40 cm). ■- ácidos *n*-alcanóicos; □- ácidos alcanóicos ramificados; ●- ácidos alcanóicos insaturados; ◆- ω -hidroxiácidos; ?- indefinidos; * contaminação.

A quantidade de ácido monocarboxílicos foi superior aos ácidos ramificados em insaturados em todos os perfis de todos os solos (Tabela 13). Para os solos: argissolo 1, TPI 1 e TM 1 a quantidade de ácidos *n*-alcanóicos saturados se manteve aproximadamente constante em todas as profundidades. Nos demais solos se observou uma contribuição relativa desses ácidos maior na superfície e menores nas maiores profundidades.

As concentrações totais desses ácidos variaram entre 2,14 $\mu\text{g g}^{-1}$ (38-55 cm) e 2,88 $\mu\text{g g}^{-1}$ (15-38 cm) no argissolo 1, entre 2,35 $\mu\text{g g}^{-1}$ (40-60 cm) e 12,99 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-20 cm) no argissolo 2, entre 1,33 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-36 cm) e 1,75 $\mu\text{g g}^{-1}$ (56-84 cm) no solo TPI 1, entre 0,80 $\mu\text{g g}^{-1}$ (38-55 cm) e 36,30 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) para o solo TPI 2, entre 0,73 $\mu\text{g g}^{-1}$ (60-100 cm) e 10,78 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-22) para o solo TPI 3, entre 6,20 $\mu\text{g g}^{-1}$ (73-108 cm) e 32,79 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-20) para o solo TPI 4, entre 3,60 $\mu\text{g g}^{-1}$ (40-100 cm) e 6,83 $\mu\text{g g}^{-1}$ (0-10 cm) para o solo TM 1, entre 0,53 $\mu\text{g g}^{-1}$ (58-72 cm) e 10,37 $\mu\text{g g}^{-1}$

Resultados e Discussões

g^{-1} (0-14 cm) para o solo TM 2 e $1,26 \mu\text{g g}^{-1}$ (21-31 cm) e $10,64 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-21 cm) para o solo TM 3.

Resultados e Discussões

Tabela 13 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos na fração alcalina dos solos estudados.

Ácidos	Argissolo 1 (cm)					Argissolo 2 (cm)				
	0-15	15-38	38-55	55-90	90-130	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
n-saturados	2,70	2,88	2,14	3,36	2,69	12,99	12,83	2,35	4,32	3,85
Ramificados	0,83	0,91	0,34	0,61	0,41	4,08	5,23	0,17	0,83	0,37
Insaturados	0,26	0,15	0,03	0,14	0,16	0,71	1,50	0,41	0,18	0,13
ω-OH	6,34	7,18	3,12	1,29	0,83	1,70	11,39	2,18	0,12	7,04
α-OH	Nd*	0,31	0,48	Nd*	0,32	Nd*	0,16	0,01	0,03	Nd*

(continuação) **Tabela 13** - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos na fração alcalina dos solos estudados.

Ácidos	TPI 1 (cm)				TPI 2 (cm)				
	0-36	36-56	56-84	84-150	0-22	22-38	38-55	55-68	68-100
n-saturados	1,31	1,48	1,76	1,56	36,30	1,34	0,80	7,88	0,73
Ramificados	0,67	0,39	0,34	0,38	17,21	0,42	0,18	1,46	0,34
Insaturados	0,03	0,13	0,08	0,14	1,12	Nd*	0,12	0,19	Nd*
ω-OH	0,59	2,17	1,10	0,44	49,43	0,01	0,73	1,29	0,05
α-OH	0,36	0,73	0,32	0,28	0,43	0,15	0,03	0,40	0,02

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) **Tabela 13** - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos na fração alcalina dos solos estudados.

Ácidos	TPI 3 (cm)					TPI 4 (cm)				
	0-22	22-48	48-60	60-100	100-180	0-20	20-44	44-73	73-108	108-125
n-saturados	10,78	6,45	8,66	0,73	3,58	32,79	11,86	8,29	6,20	8,74
Ramificados	10,60	4,09	3,65	0,38	0,86	29,66	6,96	6,20	1,60	3,64
Insaturados	1,93	1,09	0,73	0,07	0,20	4,46	1,80	1,12	0,39	0,51
ω-OH	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,03	0,01	Nd*	Nd*	Nd*
α-OH	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

(continuação) **Tabela 13** - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados, insaturados e ω -hidroxiácidos na fração alcalina dos solos estudados.

Ácidos	TM 1 (cm)				TM 2 (cm)				TM 3 (cm)		
	0-10	10-20	20-40	40-100	0-14	14-40	40-58	58-72	0-21	21-31	31-42
n-saturados	6,83	5,32	5,41	3,45	10,37	8,05	2,48	0,53	10,64	1,26	2,40
Ramificados	1,54	1,18	0,89	0,45	5,52	4,28	0,68	0,07	7,15	0,34	1,38
Insaturados	0,44	0,48	0,34	0,12	1,43	0,81	0,05	Nd*	0,93	0,11	0,37
ω-OH	0,02	7,58	0,18	3,25	6,15	10,17	0,99	0,07	0,11	0,10	Nd*
α-OH	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,22	0,2	0,13	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

Resultados e Discussões

A Figura 41 mostra que tanto o argissolo 1 como o argissolo 2 apresentaram uma contribuição relativa de ácidos monocarboxílicos de cadeia longa ($>C_{20:0}$) muito maior que a observada na fração livre, sendo que a medida que a profundidade foi aumentada essa contribuição diminuiu. Em ambos os solos o máximo foi observado para o $C_{16:0}$.

As Figuras 42 e 43 mostram que nos solos TPI a contribuição relativa de ácidos monocarboxílicos de cadeia longa ($>C_{20:0}$) é maior nas superfícies (0-36 e 36-56 cm; 0-15 e 15-38 cm; 0-22 cm e 0-20 cm para os solos TPI 1, 2, 3 e 4, respectivamente). Os solos TPI 2, 3 e 4 apresentaram as menores contribuições de ácidos de cadeia longa.

A Figura 44 mostra que o solo TM 1 apresentou distribuição relativa dos ácidos *n*-saturados muito similar a dos argissolos 1 e 2 (Figura 41). Os solos TM 2 apresentam distribuição dos ácidos lineares similar a dos solos TPI 2, 3 e 4.

Tal distribuição mostra que a incorporação de ácidos derivados de plantas superiores ($>C_{20}$) maior na superfície dos solos deve-se a incorporações modernas. Já nas maiores profundidades, tanto os argissolos 1 e 2 como os solos TM 1 e 3 apresentaram incorporação maior de ácidos provenientes de plantas superiores, quando comparados aos demais solos.

Resultados e Discussões

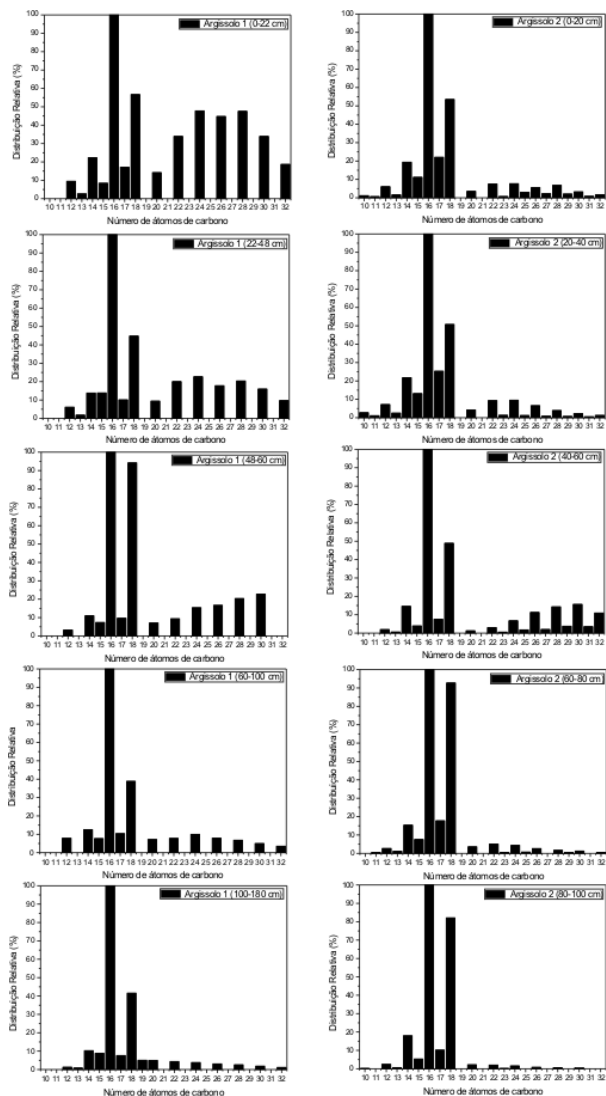


Figura 41 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos na fração "HO⁻-lábil" dos solos: Argissolo 1 e Argissolo 2.

Resultados e Discussões

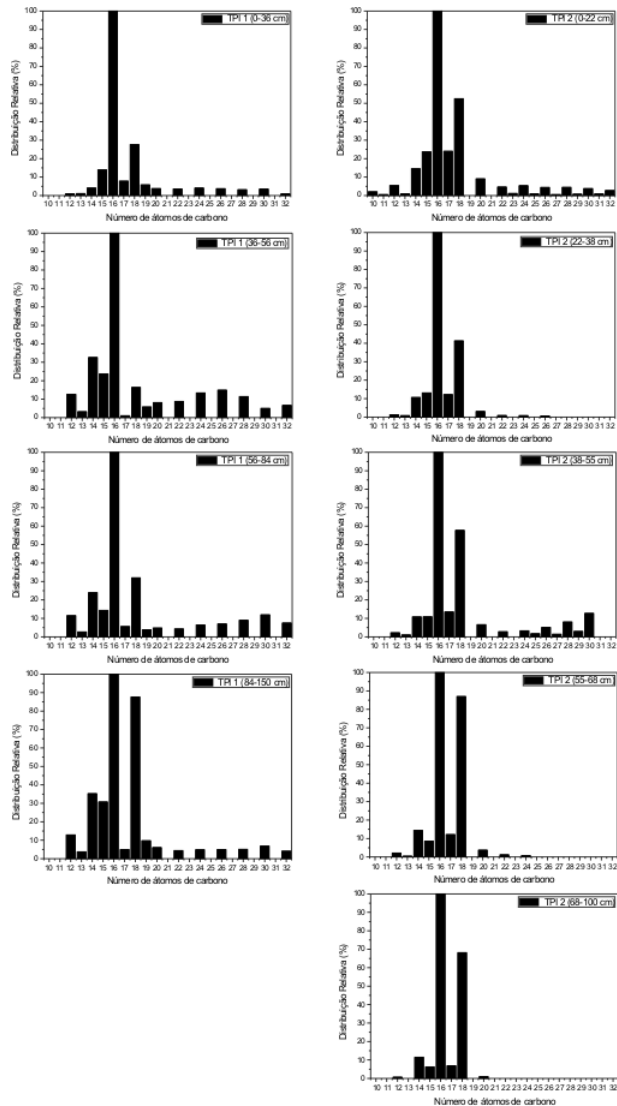


Figura 42 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos na fração "HO⁻ -lábil" dos solos: TPI 1 e TPI 2.

Resultados e Discussões

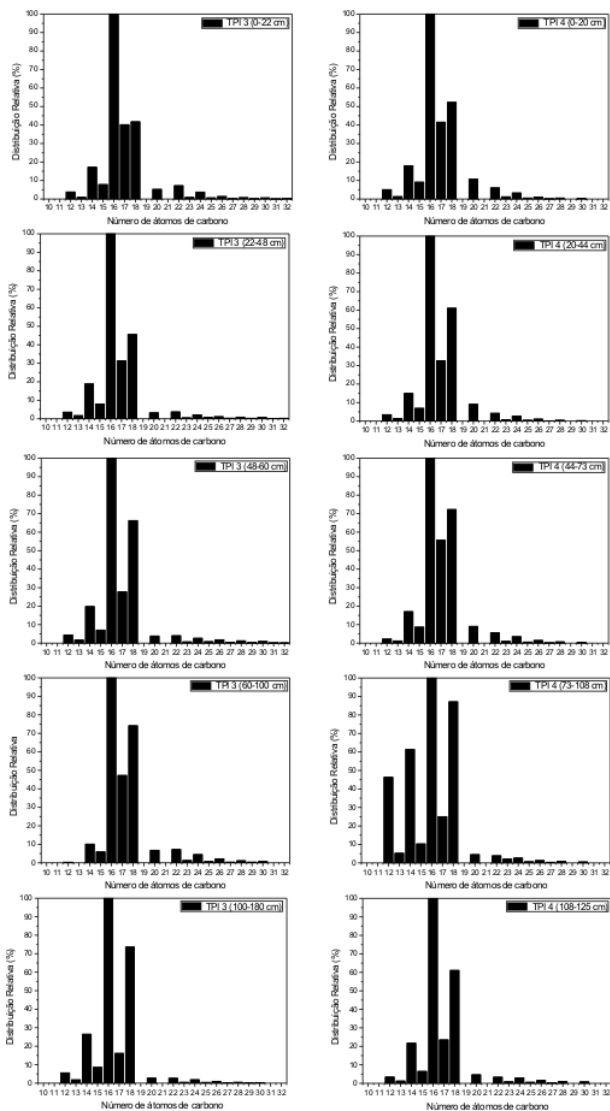


Figura 43 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos na fração "HO-lábil" dos solos: TPI 3 e TPI 4.

Resultados e Discussões

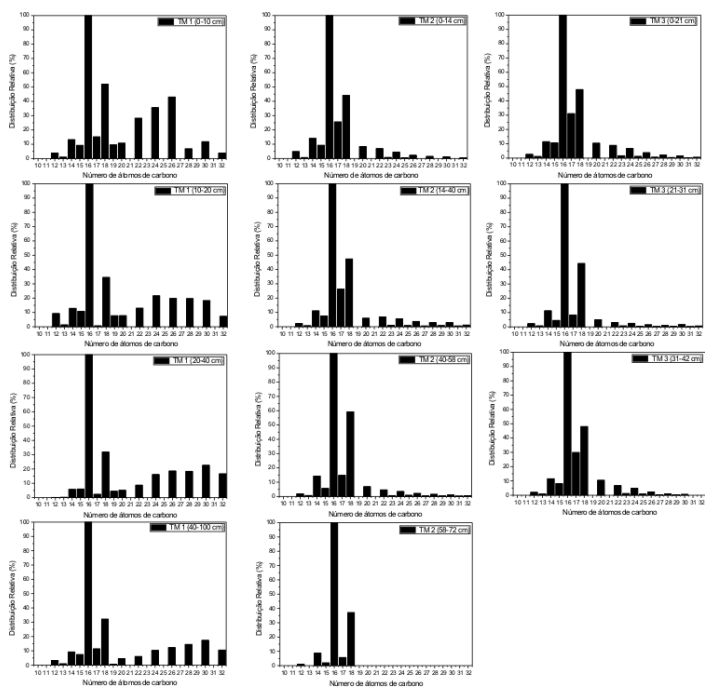


Figura 44 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos na fração "HO⁻-lábil" dos solos: TM 1, TM 2 e TM 3.

A fração alcalina também apresentou uma quantidade significativa de ácidos ramificados de cadeia hidrocarbônica média (C_{14:0}-C_{19:0}), principalmente os ácidos *iso* e *anteiso* C_{15:0} e C_{17:0}. Esses ácidos são biomarcadores de bactérias aeróbicas gram-positivas. Como pode ser visto na Tabela 13 a atividade bacteriana é maior nas superfícies dos solos e à medida que as profundidades aumentam essa atividade decaí.

As concentrações variaram de 0,34 µg g⁻¹ (38-55 cm) a 0,91 µg g⁻¹ (15-38 cm) para o argissolo 1; de 0,17 µg g⁻¹ (40-60 cm) a 5,23 µg g⁻¹ (20-40 cm) para o argissolo 2; de 0,34 µg g⁻¹ (56-84 cm) a 0,67 µg g⁻¹ (0-36 cm) para o

Resultados e Discussões

solo TPI 1; de $0,18 \mu\text{g g}^{-1}$ (38-55 cm) a $17,21 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) para o solo TPI 2; de $0,38 \mu\text{g g}^{-1}$ (60-100 cm) a $10,60 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm) para o solo TPI 3; de $1,60 \mu\text{g g}^{-1}$ (73-108 cm) a $29,66 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-20 cm) para o solo TPI 4; de $0,45 \mu\text{g g}^{-1}$ (40-100 cm) a $1,54 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-10 cm) para o solo TM 1; de $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (58-72 cm) a $5,52 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-14 cm) para o solo TM 2 e de $0,34 \mu\text{g g}^{-1}$ (21-31 cm) a $7,15 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-21 cm) para o solo TM 3 (Tabela 13).

Conforme pode ser visto na Tabela 13, todos os solos apresentaram uma diminuição na concentração de ácidos monoinsaturados com a profundidade para todos os solos. Ácidos monoinsaturados com máximo em $C_{18:1} \omega 9$ e $\omega 7$ para os solos TPI e $C_{18:1} \omega 7$ para os argissolos adjacentes e solos TM. A segunda maior concentração desses ácidos foi para o ácido $C_{16:1} \omega 9$ e $\omega 7$. Foi observada também a presença dos ácidos $C_{20:1}$ e $C_{22:1}$ em pequenas quantidades em alguns solos. A distribuição desses ácidos monoinsaturados é diferente para cada solo, sendo mostrada na Tabela 14.

Resultados e Discussões

Tabela 14 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos monoinsaturados, presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	Argissolo 1 (cm)					Argissolo 2 (cm)				
	0-15	15-38	38-55	55-90	90-130	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
C _{16:1}	Nd*	0,01	0,01	0,01	Nd*	0,66	0,62	0,37	0,04	0,01
C _{18:1}	0,06	0,08	Nd*	0,10	0,14	0,05	0,88	0,04	0,14	0,12
C _{20:1}	0,11	0,06	0,01	0,03	0,02	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{22:1}	0,08	0,01	Nd*	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

(continuação) Tabela 14 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos monoinsaturados, presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 1 (cm)				TPI 2 (cm)				
	0-36	36-56	56-84	84-150	0-22	22-38	38-55	55-68	68-100
C _{16:1}	0,01	0,02	0,02	0,03	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{18:1}	0,01	0,08	0,05	0,10	0,84	Nd*	0,12	0,19	Nd*
C _{20:1}	Nd*	0,01	Nd*	Nd*	0,38	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{22:1}	0,01	0,01	0,01	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 14 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos monoinsaturados, presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 3 (cm)					TPI 4 (cm)				
	0-22	22-48	48-60	60-100	100-180	0-20	20-44	44-73	73-108	108-125
C _{16:1}	0,42	0,34	0,22	0,02	0,05	1,33	0,73	0,32	0,10	0,11
C _{18:1}	1,51	0,72	0,51	0,05	0,15	3,13	1,00	0,74	0,24	0,40
C _{20:1}	Nd*	0,03	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,07	0,06	0,05	Nd*
C _{22:1}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

(continuação) Tabela 14 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos monoinsaturados, presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TM 1 (cm)				TM 2 (cm)				TM 3 (cm)		
	0-10	10-20	20-40	40-100	0-14	14-40	40-58	58-72	0-21	21-31	31-42
C _{16:1}	0,13	0,18	0,09	0,02	0,22	0,20	Nd*	Nd*	0,17	0,01	0,08
C _{18:1}	0,27	0,23	0,14	0,08	1,21	0,61	0,05	Nd*	0,73	0,04	0,28
C _{20:1}	0,02	0,03	0,01	0,02	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,03	0,04	0,01
C _{22:1}	0,02	0,04	0,10	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

5.2.2. Hidroxiácidos

Os α -OH e os ω -OH ácidos foram identificados a partir de seus espectros de massas característicos na forma de ésteres metílicos e trimetilisilil éteres, pelos fragmentos chave como m/z 75 $[(CH_3)_2SiOH]^+$ m/z 146 $[C_6H_{14}SiO_2]^+$, $[M-15]^+$ e $[M-(59)]^+$ e m/z 75 $[(CH_3)_2SiOH]^+$, m/z 146 $[C_6H_{14}SiO_2]^+$, $[M-15]^+$ ($M-CH_3^+$), $[M+3]^+$ ($M-(CH_3)+(H_2O)^+$) e $[M-47]^+$, respectivamente. Não foram detectados e/ou identificados β -OH ácidos na fração ácida alcalina de nenhuma das amostras analisadas.

α e ω -hidroxiácidos com cadeias hidrocarbônicas entre $Ac_{12:0}$ - $Ac_{20:0}$ e $Ac_{16:0}$ - $Ac_{28:0}$ foram recuperados em alguns solos conforme Tabela 13. A maior contribuição relativa desses ácidos encontra-se nas superfícies dos solos. Os solos TPI 3 e 4 apresentaram apenas quantidades traço de α e ω -hidroxiácidos. A distribuição relativa entre os ω -hidroxiácidos nos diferentes solos é mostrada na Tabela 15.

Na Tabela 15 é possível notar que a os três tipos de solos (argissolo, TPI e TM) apresentaram diferentes distribuições relativas destes ω -hidroxiácidos. Ambos os argissolos 1 e 2 apresentaram quantidades significativas desses hidroxiácidos de cadeia longas em todas as profundidades, o que mostra a incorporação de derivados de plantas superiores (cutina (polímero alifático composto principalmente de C_{16} e C_{18} ω -hidroxiácido (Kolattukudy, 1980; Matzke e Riederer, 1991) e suberina (polímero mais complexo contendo ácidos aromáticos e α,ω -diácidos e ω -hidroxiácido de cadeias hidrocarbônicas longas ($>C_{20}$) (Kolattukudy, 1980; Matzke e Riederer, 1991)). O máximo foi observado para os ácidos C_{24} , C_{22} e C_{16} (Matzke e Riederer, 1991; Naafs e van Bergen, 2002).

Os solos TPI 1 e 2 apresentaram quantidades menores desses hidroxiácidos quando comparado aos argissolos. Para o solo TPI 4 foi observada a presença apenas de hidroxiácidos derivados da cutina na superfície

Resultados e Discussões

do solo. Não foi detectado ω -hidroxiácidos no solo TPI 3 (Tabela 15). A medida que a profundidade aumenta a razão ω -hidroxiácidos de cadeia longa: ω -hidroxiácidos de cadeia curta aumenta, o que mostra a natural diminuição dos derivados de cutina e aumento dos derivados de suberina com a profundidade.

Os solos TM 1 e 2 apresentaram distribuição de ω -hidroxiácidos semelhante a dos argissolos. Já no solo TM 3 foi observado a presença apenas de uma pequena quantidade de hidroxiácidos C_{16} e C_{22} (Tabela 15).

Resultados e Discussões

Tabela 15 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ω -hidroxiácidos, presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	Argissolo 1 (cm)					Argissolo 2 (cm)				
	0-15	15-38	38-55	55-90	90-130	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
C _{16:0}	0,67	1,41	0,35	Nd*	0,26	0,88	4,68	0,43	0,09	4,16
C _{18:0}	Nd*	Nd*	0,04	Nd*	0,03	0,10	0,23	0,01	Nd*	0,16
C _{20:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,03	0,23	0,05	Nd*	0,09
C _{22:0}	0,18	0,38	0,12	Nd*	0,06	0,25	2,75	0,25	0,02	1,11
C _{24:0}	2,25	2,60	0,92	0,55	0,19	0,25	2,22	0,45	0,01	0,93
C _{26:0}	2,05	1,50	0,74	0,30	0,14	0,13	0,93	0,48	0,01	0,40
C _{28:0}	1,19	1,29	0,50	0,24	0,09	0,07	0,35	0,51	Nd*	0,18
C _{30:0}	Nd*	Nd*	0,45	0,20	0,06	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

(continuação) Tabela 15 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ω -hidroxiácidos, presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 1 (cm)				TPI 2 (cm)				
	0-36	36-56	56-84	84-150	0-22	22-38	38-55	55-68	68-100
C _{16:0}	0,13	0,13	0,07	0,03	14,71	0,01	0,31	0,90	0,04
C _{18:0}	0,01	0,03	0,03	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{20:0}	0,06	0,08	0,05	0,03	1,57	Nd*	0,02	0,04	Nd*
C _{22:0}	0,20	0,33	0,16	0,08	4,18	Nd*	0,04	0,05	Nd*
C _{24:0}	0,10	0,41	0,19	0,09	9,63	Nd*	0,06	0,10	Nd*
C _{26:0}	0,06	0,55	0,29	0,10	11,41	Nd*	0,12	0,12	0,01
C _{28:0}	0,03	0,64	0,31	0,10	7,93	Nd*	0,17	0,06	Nd*
C _{30:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 15 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ω -hidroxiácidos, presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 3 (cm)					TPI 4 (cm)				
	0-22	22-48	48-60	60-100	100-180	0-20	20-44	44-73	73-108	108-125
C _{16:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,02	0,01	Nd*	Nd*	Nd*
C _{18:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{20:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{22:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{24:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{26:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{28:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{30:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

(continuação) Tabela 15 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ω -hidroxiácidos, presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TM 1 (cm)				TM 2 (cm)				TM 3 (cm)		
	0-10	10-20	20-40	40-100	0-14	14-40	40-58	58-72	0-21	21-31	31-42
C _{16:0}	Nd*	0,70	0,06	0,30	3,50	5,38	0,50	0,04	0,10	0,08	Nd*
C _{18:0}	Nd*	0,15	Nd*	0,07	0,19	0,29	0,02	Nd*	0,01	Nd*	Nd*
C _{20:0}	0,01	0,38	Nd*	0,12	0,17	0,37	0,03	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{22:0}	Nd*	2,78	0,04	0,81	1,18	2,13	0,22	0,02	0,01	0,02	Nd*
C _{24:0}	Nd*	2,57	0,06	0,95	0,64	1,18	0,12	0,01	Nd*	Nd*	Nd*
C _{26:0}	0,01	1,00	0,02	0,61	0,33	0,55	0,06	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{28:0}	Nd*	Nd*	Nd*	0,39	0,14	0,26	0,03	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{30:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

5.2.3. Diácidos

Estes produtos são comumente identificados na fração dos resíduos insolúveis (liberados após hidrólise alcalina), formando uma estrutura polimérica alifática, possivelmente mantida por ligações ésteres (Frankel *et al.*, 1977; Evershed, 1992).

Os ácidos α,ω -dicarboxílicos com cadeias hidrocarbônicas médias (C_{16} e C_{18}), longas ($>C_{20}$) e curtas (C_7 - C_{10}) são oriundos de plantas superiores (cutina e suberina (Eglinton *et al.*, 1968; Holloway, 1972; Vestal e White, 1989; Wakeham 1999) ou ceras epiculares (Murray e Schonfeld, 1955)) ou podem ser formados através da oxidação de ácidos alcanóicos e/ou ω -hidroxiácidos, o que pode levar também a formação de ácidos dicarboxílicos de cadeias hidrocarbônicas curtas (C_7 - C_{10}) (Eglinton *et al.*, 1968; Johns e Onder, 1975).

Os ácidos dicarboxílicos derivatizados na forma de di-ésteres metílicos foram identificados e quantificados através do íon fragmento m/z 98 para os diácidos de cadeias hidrocarbônicas médias-longas e $[M^+]$ para os diácidos de cadeia curta.

Foram identificados diácidos com cadeias hidrocarbônicas médias-longas (C_{18} - C_{20}) e curtas (C_7 - C_{10}) em todos os solos estudados. A distribuição entre esses ácidos variou conforme o tipo de solo, sendo assim diferentes as razões entre diácidos de cadeia longa e curta.

A Tabela 16 mostra que o argissolo 1 apresentou uma maior contribuição para os diácidos de cadeia média-longa (C_{18} - C_{22}) entre 0-48 cm e entre 100-180 cm de profundidade. Entre as profundidades de 48-60 cm, a contribuição de diácidos de cadeia curta foi maior e entre 60-100 não foram identificadas quantidades significativas desses diácidos.

Para o argissolo 2 nas profundidades entre 0-20 cm a contribuição de diácidos de cadeia curta foi maior, entre

Resultados e Discussões

20-40 cm foram identificados diácidos de cadeia média-longa em maior concentração, entre 40-80 cm apenas diácidos de cadeia longa foram identificados e entre 80-100 cm não foram identificados diácidos em quantidades significativas.

A presença apenas de diácidos de cadeia hidrocarbônica média comprova que estes tem origem de plantas superiores (cutina e suberina) (Wakeham, 1999). Na superfície de ambos os argissolos 1 e 2, a atividade bacteriana mais intensa (comprovada pela presença de ácidos monocarboxílicos ramificados *iso* e *anteiso* C_{15:0} e C_{17:0} em maior quantidade) e a presença de diácidos de cadeia curta, mostra que estes são originados da oxidação de ácidos e hidroxiácidos de cadeia longa.

Na superfície do solo TPI 1 (0-36 cm) foi observado apenas a presença do diácido C_{1,10}. Entre 36-150 cm foi observado uma maior contribuição de diácidos de cadeia média e longa (Tabela 16). Na superfície do solo TPI 2 (0-22 cm) foram observados tanto diácidos de cadeia curta como longas. Entre 22-68 cm foram observados apenas diácidos de cadeia curta, com o máximo em C_{1,9} e entre 68-100 cm não foram identificadas quantidades significativas de diácidos.

Nos demais TPI solos (TPI 3 e 4) foram observados tanto diácidos de cadeias hidrocarbônicas médias-longas e curtas, sendo a contribuição relativa aos ácidos de cadeia curta maior. A concentração máxima foi obtida para o diácido C_{1,9} em todas as profundidades destes solos (Tabela 16).

Essa distribuição de diácidos mostra que a origem destes deve-se principalmente a oxidação de ácidos monocarboxílicos e hidroxiácidos (logo que o diácido C_{1,9} tem como principal origem a oxidação enzimática de ácido Δ^9 -insaturados (Amblès,1998) ácidos sendo que no solo TPI 1 entre 56-84 cm, a presença apenas de diácidos de cadeia longa é de origem de plantas superiores (cutina e suberina).

Resultados e Discussões

A Tabela 16 mostra que os solos TM apresentaram tanto diácidos de cadeia hidrocarbônica curta como médias-longas. Para os solos TM 1, 2 e 3 as contribuições relativas a diácidos de cadeia curta e médias-longas forão muito próximas, com o máximo em $C_{1,9}$, seguido por $C_{1,22}$, com exceção para TM 1 (nas profundidades entre 0-10 e entre 40-100 cm) onde a contribuição relativa de diácidos de cadeia média-longa é maior, tendo o máximo em $C_{1,22}$ (Tabela 16).

Essa distribuição mostra que esses diácidos tem origem tanto de plantas superiores (cutina, suberina e ceras epiculares) como a oxidação de ácidos e hidroxíácidos de cadeias hidrocarbônicas longas (Amblès, 1998).

Resultados e Discussões

Tabela 16 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos dicarboxílicos presentes na fração ácida “HO⁻ - lábil” dos solos estudados.

Ácidos	Argissolo 1 (cm)					Argissolo 2 (cm)				
	0-15	15-38	38-55	55-90	90-130	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
C _{1,7}	0,004	0,027	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,046	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,8}	0,004	0,005	0,005	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,9}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,273	0,100	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,10}	Nd*	Nd*	0,013	Nd*	0,009	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,18}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,013	Nd*	Nd*	0,014	Nd*	Nd*
C _{1,20}	Nd*	0,023	Nd*	Nd*	0,012	Nd*	0,086	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,22}	0,028	0,020	0,010	Nd*	0,033	0,107	0,236	0,037	0,019	Nd*

(continuação) Tabela 16 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos dicarboxílicos presentes na fração ácida “HO⁻ - lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 1 (cm)				TPI 2 (cm)				
	0-36	36-56	56-84	84-150	0-22	22-38	38-55	55-68	68-100
C _{1,7}	Nd*	0,007	Nd*	0,001	0,006	Nd*	Nd*	0,012	Nd*
C _{1,8}	Nd*	Nd*	Nd*	0,001	0,009	Nd*	Nd*	0,028	Nd*
C _{1,9}	Nd*	0,016	Nd*	0,009	0,594	0,002	0,005	0,177	Nd*
C _{1,10}	0,005	0,011	Nd*	0,007	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,18}	Nd*	0,017	0,009	0,027	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,20}	Nd*	Nd*	0,016	0,006	0,028	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,22}	Nd*	0,035	0,020	Nd*	0,044	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 16 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos dicarboxílicos presentes na fração ácida “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 3 (cm)					TPI 4 (cm)				
	0-22	22-48	48-60	60-100	100-180	0-20	20-44	44-73	73-108	108-125
C _{1,7}	0,082	Nd*	0,020	Nd*	0,011	0,302	0,109	0,063	Nd*	0,046
C _{1,8}	0,241	0,016	0,056	Nd*	Nd*	0,044	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,9}	0,644	0,074	0,169	0,005	0,037	1,300	0,330	0,195	0,085	0,170
C _{1,10}	0,034	Nd*	0,014	0,001	0,010	0,272	0,092	0,053	0,024	0,041
C _{1,18}	0,143	0,049	0,070	Nd*	0,014	0,264	0,097	0,052	Nd*	0,036
C _{1,20}	0,054	0,025	0,036	Nd*	0,007	0,113	0,050	0,028	Nd*	0,017
C _{1,22}	0,093	0,043	0,060	Nd*	0,012	0,165	0,059	0,038	Nd*	0,026

(continuação) Tabela 16 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos dicarboxílicos presentes na fração ácida “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TM 1 (cm)				TM 2 (cm)				TM 3 (cm)		
	0-10	10-20	20-40	40-100	0-14	14-40	40-58	58-72	0-21	21-31	31-42
C _{1,7}	0,069	0,089	Nd*	0,006	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,087	0,061	0,014
C _{1,8}	0,006	0,003	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{1,9}	0,205	0,304	0,015	Nd*	0,480	0,164	0,024	Nd*	0,285	0,200	0,052
C _{1,10}	0,059	0,066	0,015	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,088	0,062	0,015
C _{1,18}	0,229	0,159	0,075	0,039	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,156	0,109	0,026
C _{1,20}	0,216	0,149	0,070	0,033	0,079	0,048	0,006	Nd*	0,063	0,044	0,015
C _{1,22}	0,562	0,031	0,030	0,142	0,202	0,150	0,018	Nd*	0,140	0,098	0,020

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

5.2.4. Dihidroxiácidos

Dihidroxiácidos vicinais estão também associados a oxidação de ácidos monocarboxílicos insaturados. Ao contrário dos diácidos (que são formados através de uma sequência de reações envolvendo hidratação, clivagem oxidativa, -oxidação e clivagem de ligações duplas (Passi *et al.*, 1993)), são facilmente formados através de reações entre ácidos carboxílicos insaturados e radicais hidroperóxido ou peróxidos via intermediário epóxido (Frankel *et al.*, 1977).

Os ácidos 9,10-dihidroxiocetadecanóico e 9,10-dihidroxiicosanóico, com uma mistura de seus isômeros (e.g. par de diastereoisômeros *treo* e *eritro*) e o ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanóico, foram detectados em todos os solos, com exceção dos solos TPI 3, TPI 4 e TM 3, e o ácido 13,14-dihidroxiicosanóico foi observado apenas no solo TM 1 (10-20 cm) com uma concentração de 0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 17). Os espectros de massas dos ácidos 9,10-dihidroxiocetadecanóico e 9,10-dihidroxiicosanóico e do ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanóico são mostrados, respectivamente, nas Figuras 45 e 46.

Resultados e Discussões

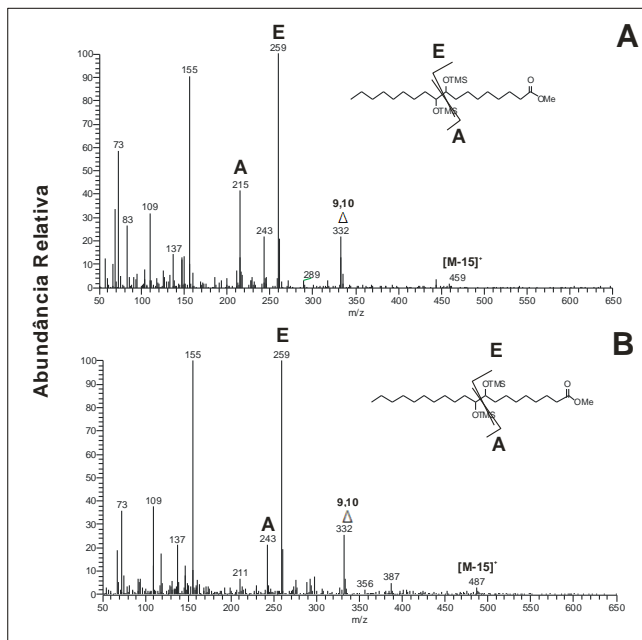


Figura 45 - Espectro de massas dos ácidos 9,10-dihidroxiocetadecanoico (A) e 9,10-dihidroxiicosanoico (B) obtidos no solo TPI (36-56 cm).

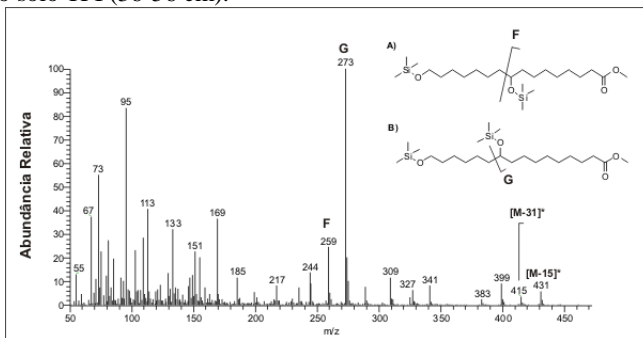


Figura 46 - Espectro de massas dos ácidos 9,16-dihidroxihexadecanoico (A) e 10,16-dihidroxihexadecanoico (B) obtidos no solo TPI (36-56 cm).

Resultados e Discussões

A presença do ácido 9,10-dihidroxi-octadecanóico e 9,10-dihidroxi-icosanóico em quantidades consideráveis, apenas nos solos TPI 1, TPI 2 e TM 2 e a presença apenas do ácido 9,10-hidroxi-icosanóico nos argissolos adjacentes, pode inferir na incorporação de ácidos monoinsaturados ($C_{18:1}$ ω 9 e $C_{20:1}$ ω 9) encontrados nos tecidos de peixes da Amazônia, indicando uma possível incorporação de gorduras/óleos de peixes nos solos (Almeida *et al.*, 2007; Almeida *et al.*, 2008)

Outros dihidroxiácidos identificados em quantidades significativas consistem numa mistura dos isômeros 9,16-dihidroxi-hexadecanóico e 10,16-dihidroxi-hexadecanóico (9(10),16-dihidroxi-hexadecanóico (Tabela 17)). Esses compostos são constituintes dos tecidos cutina e suberina (Matzke e Riederer, 1991; Naafs *et al.*, 2005). A presença desses derivados do ácido dihidroxi-hexadecanóico (isômeros do $x,16\text{-OH-C}_{16}$) tem sido detectada como maior componente da cutina (Kolattukudy, 2001; Nierop *et al.*, 2006).

Como pode ser visto na Tabela 17, na superfície dos solos estudados, a quantidade do ácido 9(10),16-dihidroxi-hexadecanóico é muito maior que nas maiores profundidades. Ao mesmo tempo é possível perceber que os argissolos 1 e 2 e os solos de TM apresentam quantidades muito superiores desse ácido quando comparados aos solos de TPI, O que reflete provavelmente a incorporação moderna destes. As maiores profundidades dos solos adjacentes (argissolos 1 e 2) mostram uma incorporação maior de suberina em relação a cutina, como é indicado pela maior razão de ω -hidroxiácidos: ácido 9(10),16-dihidroxi-hexadecanóico, o que é esperado logo que estes são associados com partes aéreas da vegetação (folhas, etc) (Kollattukudy, 1980; Holloway, 1982).

Os perfis dos solos TPI, com exceção da superfície, na qual a distribuição dos ω -hidroxiácidos é similar aos argissolos, mostraram uma razão ω -hidroxiácidos: ácido 9(10),16-dihidroxi-hexadecanóico maior que a dos outros

Resultados e Discussões

solos, sugerindo que a incorporação de derivados da cutina nestes solos foi relativamente menor que nos demais solos.

A razão ω -hidroxiácidos: ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanóico apresentou diferente comportamento nos perfis dos solos TM, logo que na profundidade entre 10-20 cm e 14-40 cm para os solos TM 1 e TM 2, respectivamente, e em todas as profundidades do solo TM 3, foi observado comportamento similar ao dos argissolos adjacentes, mas, nas demais profundidades a quantidade do ácido 9(10),16-dihidroxiácido foi muito maior que dos ω -hidroxiácidos de cadeia longa. Isso mostra que nesses solos ocorreu um incremento de derivados da cutina tanto em idades recentes como em épocas passadas.

Resultados e Discussões

Tabela 17 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos dihidroxiácidos presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	Argissolo 1 (cm)					Argissolo 2 (cm)					TPI 1 (cm)			
	0-15	15-38	38-55	55-90	90-130	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	0-36	36-56	56-84	84-150
9,10-dihidroxioceta-Decanóico	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,07	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,11	0,07	0,10
9,10-dihidroxiico-Sanóico	0,41	0,71	0,08	Nd*	0,16	Nd*	0,38	0,04	Nd*	0,07	0,18	0,14	0,04	0,02
9(10),16-dihidroxihexa-decanóico	2,11	4,18	0,85	0,12	0,20	0,32	10,14	0,77	0,03	4,57	0,33	0,26	0,11	0,08

(continuação) **Tabela 17** - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos dihidroxiácidos presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos solos estudados.

Ácidos	TPI 2 (cm)					TM 1 (cm)				TM 2 (cm)			
	0-22	22-38	38-55	55-68	68-100	0-10	10-20	20-40	40-100	0-14	14-40	40-58	58-72
9,10-dihidroxioceta-Decanóico	0,79	0,02	0,09	0,17	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,10	0,13	0,01	Nd*
9,10-dihidroxiico-Sanóico	0,69	Nd*	0,03	Nd*	Nd*	Nd*	1,31	Nd*	1,19	0,12	0,06	0,01	Nd*
9(10),16-dihidroxihexa-decanóico	2,10	Nd*	0,05	0,16	0,01	0,20	3,51	0,20	1,39	2,42	8,74	0,05	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

5.2.5 Ácidos aromáticos

Ácidos aromáticos relacionados a lignina/suberina, principalmente os ácidos coumárico e ferrúlico, bem como derivados do ácido benzóico (*e.g.* ácido 4-hidroxibenzóico, ácido vanílico, ácido coumárico, ácido ferrúlico, etc) foram identificados, na forma de ésteres metálicos-timetilsilil éteres, em todos os solos, somente na fração alcalina. Os principais ácidos aromáticos e os fragmentos m/z utilizados para identificá-los e quantificá-los foram: ácido 4-hidroxibenzóico (m/z 224), ácido vanílico (m/z 250), ácido coumárico (m/z 179), ácido ferrúlico (m/z 254, 239 e 224), ácido benzóico (m/z 105), ácido benzenopropanóico (m/z 104), acetoguaiacol (m/z 137) e acetoguaiacona (m/z 151).

A incorporação desses ácidos nos solos tem sua origem em derivados da suberina, desde que a suberina é caracterizada pela presença de ácido hidroxicinâmico e derivados (Kolattukudy, 1980). A lignina como fonte destes compostos não pode ser totalmente excluída, mas considerando a falta de grupos siringila (nas frações livres e alcalinas) em alguns solos e, uma vez que a presença dos ácidos *p*-hidroxicinâmicos (*p*-coumárico e ferrúlico) também é abundante em gramíneas (de Rio *et al.*, 2007; de Rio *et al.*, 2012; Withers *et al.*, 2012) leva a considerar as gramíneas como provável principal fonte dos derivados da lignina nestes solos (Sarkanen e Ludwig, 1971; Hartley, 1972; Harris e Hartley, 1980; Ralph *et al.*, 1994; Withers *et al.*, 2012). A presença desses ácidos derivados da lignina na fração alcalina poder ser explicado pelo fato de que apesar do ácido coumárico, ferrúlico e 4-hidroxibenzóico compreenderem até 40% dos derivados de lignina em alguns tecidos de gramíneas, eles não chegam a sofrer reação de lignificação (formação do polímero) (Whithers *et al.*, 2012).

As maiores concentrações de derivados foram observadas na superfície dos solos, com exceção do solo TM 1 (Tabela 18). No argissolo 1 e no solo TM 3 foi observado

Resultados e Discussões

decaimento na concentração total dos derivados de lignina com a profundidade. No solo TM 1 foram detectados derivados de lignina apenas em dois perfis (10-20 cm e 40-100 cm) mostrando que ocorreu uma incorporação mais antiga destes.

A ausência de ácido coumárico e ferrúlico nos solos argissolo 2 e TPI 2 (Tabela 18), TPI 4 (Tabela 18) e TM 3 (Tabela 19) pode indicar ausência de lignina derivada de gramíneas nestes solos. No solo TPI 1 (em todas as profundidades) e no solo TM 2 (0-40 cm) foram identificadas as maiores concentrações de ácido coumárico e ferrúlico, bem como do ácido 4-hidroxibenzóico os quais tem sua origem principal em gramíneas.

Resultados e Discussões

Tabela 18 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos aromáticos presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos argissolos 1 e 2, solos TPI 1, 2, 3 e 4 e TM 1 e 2.

Ácidos	Argissolo 1 (cm)					Argissolo 2 (cm)				
	0-15	15-38	38-55	55-90	90-130	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
Ácido 4-hidroxibenzóico	0,74	0,72	0,30	0,21	0,10	64,14	4,63	4,75	11,91	4,22
Ácido vanílico	1,09	0,76	0,18	0,11	0,05	0,20	Nd*	0,03	Nd*	0,06
Ácido coumárico	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Ácido ferrúlico	0,73	0,31	0,13	0,05	0,02	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Ácido benzoico	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	2,83	18,06	Nd*	0,04	0,32

(continuação) **Tabela 18** - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos aromáticos presentes na fração “HO⁻ -lábil” dos argissolos 1 e 2, solos TPI 1, 2, 3 e 4 e TM 1 e 2.

Ácidos	TPI 1 (cm)				TPI 2 (cm)				
	0-36	36-56	56-84	84-150	0-22	22-38	38-55	55-68	68-100
Ácido 4-hidroxibenzóico	0,21	0,58	0,59	0,14	1,55	0,26	0,14	1,02	0,29
Ácido vanílico	0,08	0,11	0,07	0,04	3,87	0,78	0,17	1,36	0,07
Ácido coumárico	0,03	0,06	0,04	0,03	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Ácido ferrúlico	0,049	0,15	0,08	0,07	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,16
Ácido benzoico	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	4,59	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 18 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos aromáticos presentes na fração “HO-lábil” dos argissolos 1 e 2, solos TPI 1, 2, 3 e 4 e TM 1 e 2.

Ácidos	TPI 3 (cm)					TPI 4 (cm)				
	0-22	22-48	48-60	60-100	100-180	0-20	20-44	44-73	73-108	108-125
Ácido 4-hidroxibenzóico	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,26	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Ácido vanílico	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,17	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Ácido coumárico	0,96	0,04	0,07	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Ácido ferrúlico	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
Ácido benzoico	1,84	0,07	0,10	Nd*	0,13	1,03	0,56	0,02	0,02	Nd*

(continuação) Tabela 18 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos aromáticos presentes na fração “HO-lábil” dos argissolos 1 e 2, solos TPI 1, 2, 3 e 4 e TM 1 e 2.

Ácidos	TM 1 (cm)				TM 2 (cm)			
	0-10	10-20	20-40	40-100	0-14	14-40	40-58	58-72
Ácido 4-hidroxibenzóico	Nd*	0,35	Nd*	0,08	2,64	3,14	1,32	0,23
Ácido vanílico	Nd*	0,73	Nd*	0,09	8,05	6,68	0,98	0,18
Ácido coumárico	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,18	7,05	Nd*	Nd*
Ácido ferrúlico	Nd*	0,25	Nd*	0,05	1,01	4,48	Nd*	Nd*
Ácido benzoico	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	0,96	0,15	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

Resultados e Discussões

O solo TM 3 apresentou uma composição de ácidos aromáticos derivados da lignina muito diferente aos demais solos (Tabela 18). Neste solo foram detectadas quantidades significativas de derivados de guaiacila (proveniente de plantas angiospermas) além de ácido benzenopropanóico e benzóico.

Tabela 19 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos aromáticos presentes na fração “HO⁻ -lábil” do solo TM 3.

Ácidos	TM 3 (cm)		
	0-21	21-31	31-43
Ácido benzenopropanóico	2,44	1,71	0,15
Acetoguaiacol	0,08	0,06	0,02
Ácido vanílico	0,34	0,23	0,10
Acetoguaiacona	0,16	0,11	0,03
Ácido benzóico	0,78	0,54	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

5.2.6. Esteróis (ácidos biliares) e ácido fosfórico

Os ácidos biliares são outra classe de hidroxiácidos cíclicos detectados apenas nos solos TPI. Ácidos biliares são um grupo de ácidos estereoidais produzidos no sistema digestivo de animais (Bull *et al.*, 2002) e são rotineiramente usados como biomarcadores de restos fecais no monitoramento de esgotos modernos e no estudo de solos/sedimentos no contexto arqueológico (Elhmmali *et al.*, 2000; Bull *et al.*, 2003; Tyagi *et al.*, 2008; Shillito *et al.*, 2011). Biomarcadores de ácidos biliares têm sido detectados nos solos antropogênicos da Amazônia junto com os 5 β -estanóis na fração ácida “livre” do extrato do solo, indicando incorporação de excrementos humanos nestes solos (Birk *et al.*, 2011; Glaser e Birk, 2012).

Resultados e Discussões

Apesar da presença de ácidos biliares e 5 β -estanóis na fração livre não ter sido identificada, na fração “HO⁻ - lábil” dos solos TPI foram identificados ácidos biliares, principalmente os ácidos litocólico (ácido 3 α -hidróxi-5 β -colanóico, LC) e desoxicólico (ácido 3 α -12 α -dihidróxi-5 β -colanóico, DOC). Concentrações traço dos ácidos cólico (ácido 3 α ,7 α ,12 α -triidróxi-5 β -colanóico, C) e quenodesoxicólico (ácido 3 α ,7 α -diidróxi-5 β -colanóico, CDOC) (Figura 47) também foram encontradas nesses solos.

A preservação desses ácidos biliares na fase “ligada” (liberados após hidrólise alcalina), na forma de ésteres, pode ter ocorrido devido à formação de ligações covalentes na cadeia polimérica ou adsorção desses aos poros de macromoléculas presentes nos solos (Elhmmali *et al.*, 1997; Hansel e Evershed, 2009).

Os ácidos LC e DOC são mais resistentes à degradação do que o biomarcador fecal coprostanol (5 β -coleston-3 β -ol) (Knights *et al.*, 1983; Evershed e Bethel, 1996; Evershed *et al.*, 1997a e b), o que pode explicar a observação destes nos solos estudados, apesar da ausência de coprostanol nos mesmos. A presença dos ácidos LC e DOC em maior quantidade comparada aos outros ácidos biliares, juntamente com os resultados publicados por Glaser e Birk (2012), também reflete uma origem predominantemente humana (Gustafsson *et al.*, 1966; Subbiah *et al.*, 1976; Güldütuna *et al.*, 1993; Evershed *et al.*, 1997a e b).

Resultados e Discussões

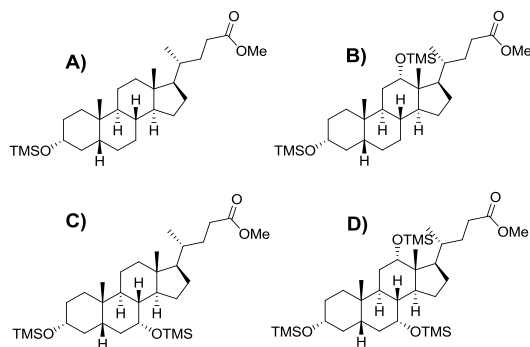


Figura 47 - Estrutura dos biliácidos detectados na forma de ésteres metílicos trimetilsilil éteres: (A) ácidos litocólico, LC; (B) Ácido desoxicólico, DOC; (C) Ácido quenodesoxicólico, CDOC e (D) Ácido cólico, C.

O ácido litólico (LC) foi identificado através da presença do fragmento M^+ 462, junto com o pico base m/z 372 resultante de perda do grupo trimetilsilanol $[M-90]^+$. Outra característica é a presença dos fragmentos m/z 357, $[M-90+15]^+$, m/z 215, $[M-(90+157)]^+$ e m/z 257, $[M-(90+1150)]^+$ (Figura 42). O ácido desoxicólico (DOC) foi identificado através dos fragmentos m/z 535, $[M-15]^+$, o pico base m/z 255, $[M-(2 \times 90+1150)]^+$, além dos íons fragmentos característicos m/z 370, $[M-(2 \times 90)]^+$, m/z 460, $[M-90]^+$, m/z 345, $[M-(90+115)]^+$ e m/z 208 (Figura 48).

A quantidade desses ácidos biliares variou com a profundidade, sendo encontrado em maiores quantidades nas profundidades intermediárias (*e.g.* 36-56 e 56-84 cm para o solo TPI 1). O ácido desoxicólico foi o composto dominante com uma menor concentração do ácido litólico (Tabela 20).

Resultados e Discussões

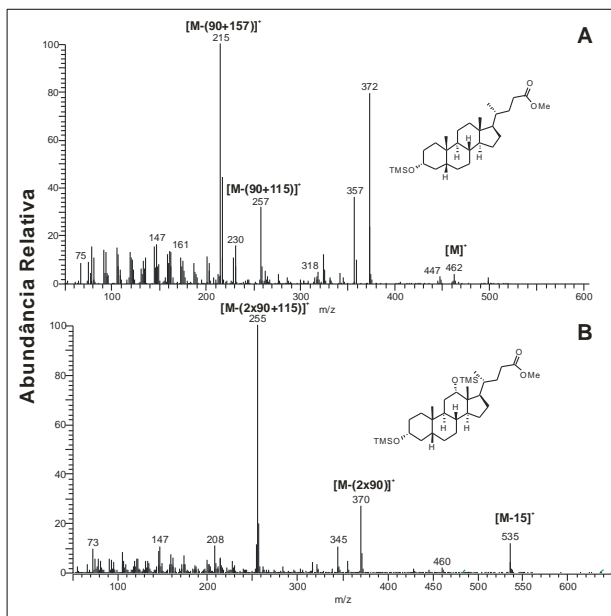


Figura 48 - Espectro de massas dos ácidos litocólico (A) e desoxicólico (B) na forma de éster metílico-trimetilsilil éter obtido no solo TPI (56-84 cm).

Tabela 20. Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos biliares e ácido fosfórico presentes na fração ácida “HO⁻ lábil” dos solos TPI.

Solos	LC	DOC	C	Ácido Fosfórico
TPI 1 (0-36 cm)	Nd*	0,03	0,13	76,08
TPI 1 (36-56 cm)	0,26	1,56	0,04	31,96
TPI 1 (56-84 cm)	0,13	1,10	0,03	110,91
TPI 1 (84-150 cm)	0,04	0,17	Nd	13,92
TPI 2 (0-22 cm)	Nd*	0,10	Nd*	0,51
TPI 2 (22-38 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 20. Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos biliares e ácido fosfórico presentes na fração ácida “HO⁻-lábil” dos solos TPI

Solos	LC	DOC	C	Ácido Fosfórico
TPI 2 (38-55 cm)	0,01	0,03	Nd*	0,02
TPI 2 (55-68 cm)	0,01	0,01	Nd*	Nd*
TPI 2 (68-100 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 3 (0-22 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 3 (22-48 cm)	0,01	0,01	Nd*	Nd*
TPI 3 (48-60 cm)	0,04	0,02	Nd*	Nd*
TPI 3 (60-100 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 3 (100-180 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 4 (0-20 cm)	0,02	0,01	Nd*	Nd*
TPI 4 (20-44 cm)	0,01	0,01	Nd*	Nd*
TPI 4 (44-73 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 4 (73-108 cm)	0,02	0,01	Nd*	Nd*
TPI 4 (108-125 cm)	Nd	Nd	Nd	Nd

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Além dos ácidos biliares, uma alta concentração de ácido fosfórico foi observada no solo TPI 1 e uma pequena quantidade no solo TPI 2 (Tabela 20). O espectro de massa do ácido fosfórico na forma de tris(trimetilsili) fosfato é mostrado na Figura 49. Esses dados juntamente com a presença dos dihidroxíácidos vicinais, ajudam a reforçar a incorporação de gorduras/óleos de peixes ao solo.

Resultados e Discussões

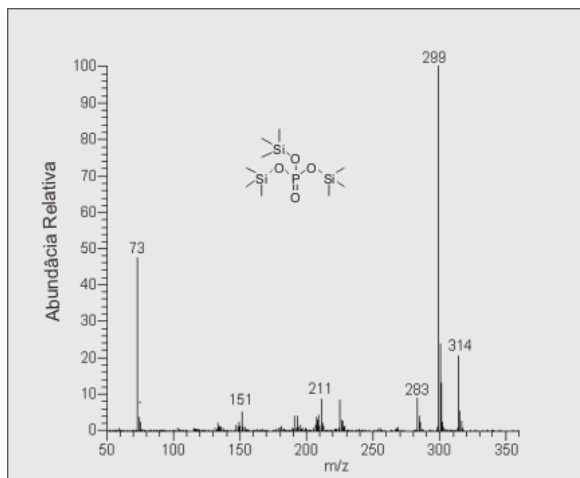


Figura 49 - Espectro de massa do tris(trimetilsil) fosfato obtido no solo TPI 1 (56-84 cm).

5.3. Fração ácida (“H⁺-lábil”)

5.3.1. Ácidos

A fim de verificar a existência de mais diferenças na composição orgânica dos solos TPI e TM em relação aos argissolos adjacentes, foram extraídas as frações “H⁺-lábil” de uma amostra de cada solo (Argissolo 2, TPI 2 e TM 2). Os resultados obtidos nesta fração são mostrados na Tabela 21.

Como pode ser visto na Tabela 21 foi observada a presença de ácidos alcanóicos entre C_{10:0} e C_{32:0}, com cadeias hidrocarbônicas preferencialmente pares, tendo o máximo para C_{16:0} ou C_{18:0}. As concentrações totais desses ácidos diminuíram com a profundidade no argissolo 2, variando entre 3,81 µg g⁻¹ (80-100 cm) e 9,51 µg g⁻¹ (0-20 cm). Entre 60-80 cm foi observado uma discrepância nos valores das concentrações desses ácidos alcanóicos, as

Resultados e Discussões

quais ficaram muito abaixo das outras profundidades ($0,06 \mu\text{g g}^{-1}$), o que provavelmente ocorreu devido a erro na extração da mesma.

Para o solo TPI 2 as concentrações totais de ácidos alcanóicos oscilaram com a profundidade, variando entre $0,86 \mu\text{g g}^{-1}$ (22-38 cm) e $10,89 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-22 cm). Essa distribuição mostrou uma incorporação desses ácidos em períodos diferentes. Já no solo TM 2, as concentrações totais desses ácidos lineares saturados aumentaram com a profundidade, variando entre $0,59 \mu\text{g g}^{-1}$ (0-14 cm) e $3,77$ (58-72 cm). Tal comportamento mostra que a incorporação desses ocorreu em épocas antigas.

A distribuição dos ácidos alcanóicos lineares saturados na fração ácida (“ H^+ -lábil”) na superfície do argissolo 2 e do solo TM 2 (Figura 50 C e 52 C) mostrou-se semelhante a obtida para o extrato alcalino (Figura 50 B e 52 B). A presença de ácidos com cadeias hidrocarbônicas médias e longas foi observada apenas no argissolo 2 entre 0-40 cm e no solo TM 2 entre 0-58 cm. No solo TPI 2 foram observados apenas ácidos com cadeias hidrocarbônicas médias (Figura 51 C).

Pode-se observar que as distribuições dos ácidos alcanóicos nas 3 frações (livre, “ HO^- -lábil” e “ H^+ -lábil”) é similares em cada solo estudado como pode ser visto para o argissolo 2 (Figura 50 A e C, respectivamente), o solo TM 2 (Figura 52 A, B e C, respectivamente) e para o solo TPI 2 (Figura 51 A, B e C, respectivamente).

Resultados e Discussões

Tabela 21 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados na fração ácida dos solos estudados.

Ácidos	Argissolo 2 (cm)					TPI 2 (cm)				
	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	0-22	22-38	38-56	56-68	68-100
C _{10:0}	0,08	Nd*	Nd*	Nd*	0,07	0,04	Nd*	0,04	Nd*	Nd*
C _{11:0}	0,03	0,03	Nd*	Nd*	Nd*	0,02	Nd*	0,02	Nd*	Nd*
C _{12:0}	0,28	0,06	0,02	Nd*	0,44	0,09	Nd*	0,08	0,01	Nd*
C _{13:0}	0,07	0,02	Nd*	Nd*	0,01	0,05	Nd*	0,01	Nd*	Nd*
C _{14:0}	0,98	0,49	0,21	0,01	0,30	0,48	0,05	0,48	1,53	0,07
C _{15:0}	0,26	0,15	0,05	Nd*	0,04	0,20	0,01	0,15	0,06	0,01
C _{16:0}	2,97	2,55	1,30	0,03	1,02	3,34	0,33	2,44	2,70	0,68
C _{17:0}	0,25	0,16	0,08	Nd*	0,07	0,33	0,01	0,13	0,08	0,03
C _{18:0}	3,86	3,01	2,10	0,02	1,77	5,58	0,43	3,20	4,02	1,36
C _{20:0}	0,08	0,06	0,03	Nd*	0,02	0,08	Nd*	0,03	0,03	0,01
C _{22:0}	0,03	0,03	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{23:0}	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{24:0}	0,03	0,02	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{26:0}	0,02	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{27:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{28:0}	0,02	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{29:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{30:0}	0,02	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{31:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{32:0}	0,01	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 21 - Distribuição semi quantitativa (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos ácidos monocarboxílicos saturados na fração ácida dos solos estudados.

Ácidos	TM 2 (cm)			
	0-14	14-40	40-58	58-72
C _{10:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{11:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{12:0}	0,01	Nd*	Nd*	0,10
C _{13:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{14:0}	0,06	0,04	0,12	0,33
C _{15:0}	0,02	0,04	0,06	0,09
C _{16:0}	0,22	0,37	0,93	1,58
C _{17:0}	0,02	0,02	0,09	0,10
C _{18:0}	0,18	0,24	1,11	1,43
C _{20:0}	Nd*	0,01	0,02	0,01
C _{22:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{23:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{24:0}	Nd*	0,01	0,01	Nd*
C _{26:0}	0,01	0,01	0,01	Nd*
C _{27:0}	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
C _{28:0}	0,01	0,02	0,01	Nd*
C _{29:0}	Nd	0,01	Nd*	Nd*
C _{30:0}	0,01	0,03	0,01	Nd*
C _{31:0}	Nd*	0,01	Nd*	Nd*
C _{32:0}	0,01	0,02	0,01	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Resultados e Discussões

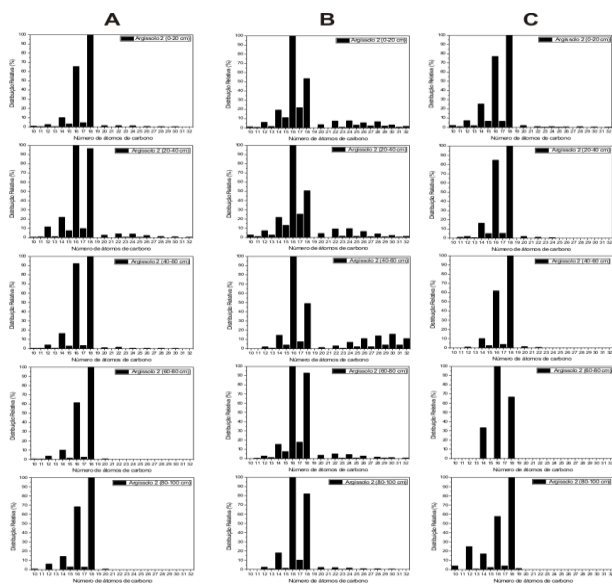


Figura 50 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos nas frações: (A) livre; (B) alcalina (“HO⁻ -lábil”) e (C) ácida (“H⁺ -lábil”) do argissolo 2.

Resultados e Discussões

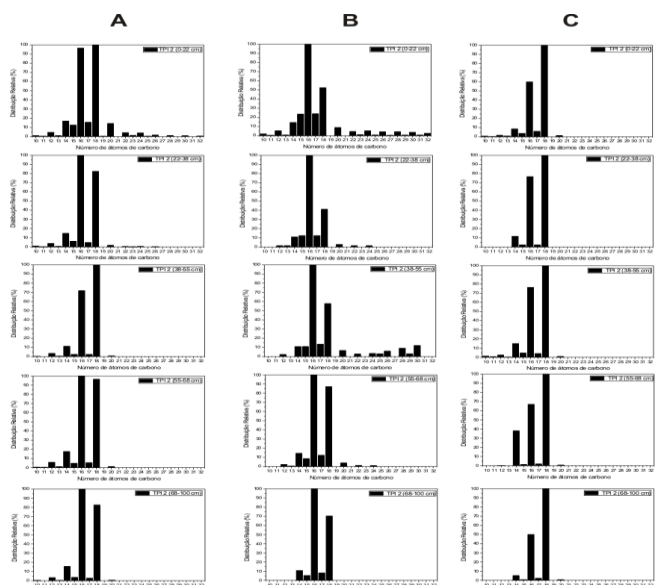


Figura 51 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos nas frações: (A) livre; (B) alcalina ("HO⁻ -lábil") e (C) ácida ("H⁺ -lábil") do solo TPI 2.

Resultados e Discussões

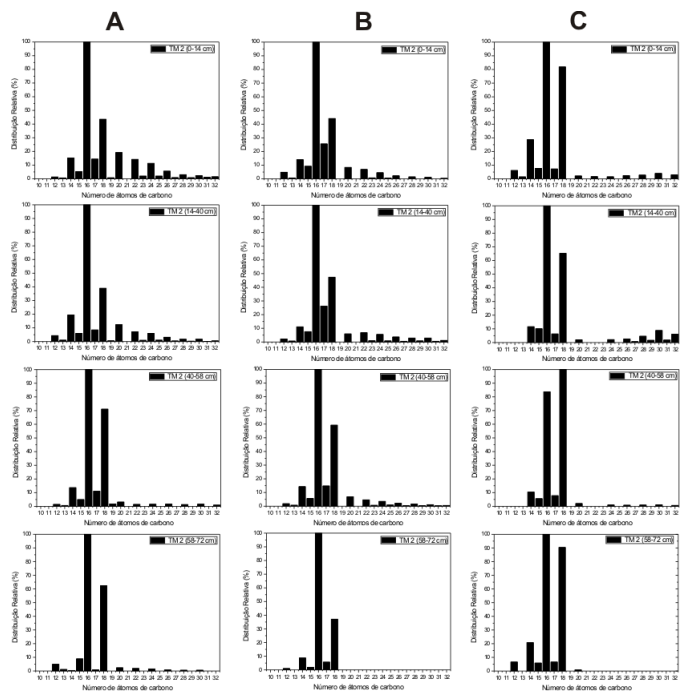


Figura 52 - Distribuição Relativa (%) dos ácidos *n*-alcanóicos nas frações: (A) livre; (B) alcalina ("HO⁻ -lábil") e (C) ácida ("H⁺ -lábil") do solo TM 2.

Resultados e Discussões

6. Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectroscopia de massas (PI-GC-MS) e Termoquimólise acoplada a cromatografia gasosa (THM-GC-MS).

Ambos PI-GC-MS e TMAH-GC-MS podem dar detalhes sobre a vegetação que influenciou na formação do solo e em alguns casos dados sobre a composição bioquímica de plantas e amostras de solo. Os produtos obtidos na PI-GC-MS e THM-GC-MS foram quantificados através da razão da área de cada composto pela área total dos picos identificados.

$$CR_{ij} = \left(\frac{x_{ij}}{\sum x_i} \right) \cdot 100$$

Onde x_{ij} é a área integrada total para o composto j na amostra i , $\sum x_i$ é a soma de todas as áreas integradas para os compostos identificados e CR_{ij} é a contribuição relativa do composto j na amostra i . Os principais compostos detectados após a pirólise dos solos e suas possíveis origens são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 - Principais compostos observados na PI-GC-MS com seus respectivos fragmentos iônicos (m/z) e grupo pertencente.

Compostos	m/z	Grupo
Benzeno	77+78	Benzeno
Tolueno	91+92	Benzeno
5-metil-2-furaldeído	95+96	Carboidratos
Furano	67	Carboidratos
5-metilfurano	53+82	Carboidratos
Furfural	95+96	Carboidratos
Naftaleno	128	HPA
Benzofurano	89+118	HPA
Bifenila	153+154	HPA
Fluoreno	165+166	HPA

Resultados e Discussões

(continuação) **Tabela 22** - Principais compostos observados na PI-GC-MS com seus respectivos fragmentos iônicos (m/z) e grupo pertencente.

Compostos	m/z	Grupo
antracento/fenantreno	178+176	HPA
pireno/fluoranteno	202	HPA
3-metilpirrol	80+81	N-compostos
Piridina	52+79	N-compostos
Metilpiridina	66+93	N-compostos
Benzonitrila	76+103	N-compostos
Fenol	66+94	Fenol/lignina
Metilfenol	107+108	Fenol/lignina
Guaiacol	109+124	Lignina
4-propenilsiringol	91+194	Lignina

A pirólise de todos os solos apresentou como principais componentes benzeno, tolueno, bem como uma grande quantidade de fenóis e HPAs. Uma contribuição intermediária de compostos nitrogenados e uma pequena quantidade de derivados de lignina e carboidratos também foram observadas (Figuras 53 e 54).

A classe dos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, dimetilbenzeno e trimetilbenzeno) correspondeu entre 16,90% (0-15 cm) e 18,78% (90-130 cm) para o argissolo 1 (Figura 53) e entre 17,90% (0-36 cm) a 22,34% (84-150 cm) da área total dos picos resolvidos para o solo TPI 1 (Figura 54). Para o argissolo 1 pode-se observar um decréscimo na contribuição relativa de benzeno e um aumento na contribuição relativa de tolueno a medida que foi aumentada a profundidade do solo (Figura 53). Para o solo TPI a contribuição relativa ao tolueno manteve-se constante, sendo que na superfície as contribuições relativas de benzeno e tolueno foram próximas e nas demais profundidades a contribuição relativa de tolueno foi superior (Figura 54). Essa contribuição relativa maior de benzeno é um primeiro

Resultados e Discussões

indício da presença de “*black carbon*” (Naafs, 2004; Kall *et al.*, 2008).

Alguns biomarcadores de carboidratos tais como furano, metilfurano, 5-metil-2-furandéido e furfural foram também abundantes. A medida que a profundidade dos solos aumentou, diminuiu a contribuição relativa destes. Esse comportamento coincide com o inverso do comportamento em relação à contribuição dos HPAs. Não foi observada a presença de levoglucosano (um produto de pirólise do polissacarídeo intacto (Pastorova *et al.*, 1994; Poirier *et al.*, 2005)). O levoglucosano é utilizado para avaliação do grau de degradação de polissacarídeos primários (derivados de plantas) no solo com a idade do mesmo e também pode ser um biomarcador de combustão em altas temperaturas (Simoneti, 2002; Otto *et al.*, 2006). Além disso, a ausência do levoglucosano e a presença de furano e furandéidos em abundância pode indicar alta atividade biológica nestes solos (Page *et al.*, 2002) (Figura 53 e 54).

Os HPA, principalmente derivados do naftaleno e dibenzofurano, tiveram uma contribuição relativa entre 15,0% (15-38 cm) e 24,0% (90-130 cm) para o argissolo 1 e entre 12,5% (0-36 cm) e 27,5% (84-150 cm) para o solo TPI 1. Em ambos os solos a medida que aumentou a profundidade do solo aumentou a contribuição de HPA nestes (Figura 53 e 54). Além dos derivados do naftaleno e dibenzofurano foram detectados HPA de alta massa molecular: fluoreno, fenantreno e pireno, com contribuições relativas bastante parecidas em ambos os solos. A presença desses HPA de alta massa molar é forte evidência da queima de matéria orgânica (Naafs, 2004; Rumpel *et al.*, 2007; Kaal e Rumpel, 2009).

Apesar da PI-GC-MS tender a resultados superestimados para a contribuição de biomoléculas

Resultados e Discussões

contendo átomos de nitrogênio (Chiavari e Galletti, 1992; Kaal *et al.*, 2007), os produtos de pirólise foram abundantes em ambos os solos. Os compostos derivados do nitrogênio observados foram: benzonitrila, benzoacetona e heteroaromáticos nitrogenados (pirrol, metilpirrol, piridina, piridinol). A presença destes compostos nos solos seguiu a mesma tendência dos HPAs, ou seja, a medida que a profundidade aumentou, aumentou também a contribuição relativa destes.

Derivados do fenol também contribuíram significativamente na composição relativa dos compostos pirolisados. Como pode ser observado na Figura 53 a contribuição dos compostos fenólicos diminuiu a medida que a profundidade aumentou tendo valores entre 24,0% (0-15 cm) e 15,0% (90-130 cm). Porém, no solo TPI 1 a contribuição relativa de fenóis se manteve aproximadamente a mesma em todas as profundidades, oscilando entre 17,0% (56-84 cm) e 22,0% (36-56 cm) (Figura 54). Entre os compostos fenólicos encontrados estão: fenol (em maior proporção), metilfenol, dimetilfenol e trimetilfenol e menores contribuições.

Biomarcadores de lignina também foram observados, porém com contribuições relativamente pequenas, variando entre 1,20% (0-15 cm) e 0,40% (55-90 cm) para o argissolo 1 (Figura 53) e entre 1,00% (0-36 cm) e 0,65% (84-150 cm) para o solo TPI 1 (Figura 54). Ambos os solos apresentaram maiores contribuições relativas de lignina na superfície, sendo que a medida que a profundidade aumenta diminui a contribuição relativa destes (Figuras 53 e 54).

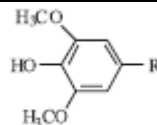
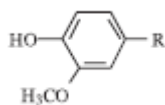
A predominância de unidades guaiacila e siringila, nestes solos, caracteriza ligninas derivadas de plantas angiospermas (Kaal *et al.*, 2008). Os principais derivados

Resultados e Discussões

da lignina encontrados nos argissolo 1 e no solo TPI 1 são mostrados na Tabela 23.

Tabela 23 - Derivados da lignina identificados na pirólise dos argissolo 1 e solo TPI 1.

Substituinte R	Unidades Guaiacila (G)*	Unidades Siringila (S)*
H	Guaiacol	Siringol ^a
-CH=CHCH ₃	isoeugenol ^a	4-Propenilsiringol (cis/trans)



^aObservados apenas em quantidades traço.

A baixa contribuição relativa de derivados da lignina pode ser explicada pela biodegradação ou queima da biomassa que elimina grupos metoxilas, levando a formação de derivados do benzeno e fenóis ou mesmo HPAs (González-Vila *et al.*, 2001; Almendros *et al.*, 2003).

Resultados e Discussões

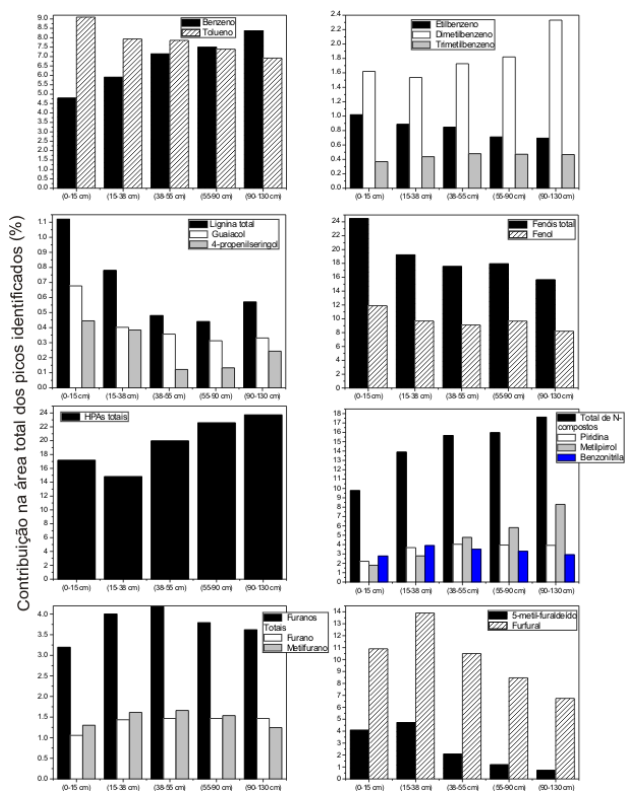


Figura 53 - Contribuição na área total dos picos identificados (%) relativa às classes de lípidios detectados, bem como os principais compostos detectados dentro de cada classe, para a PI-GC-MS do argissolo 1.

Resultados e Discussões

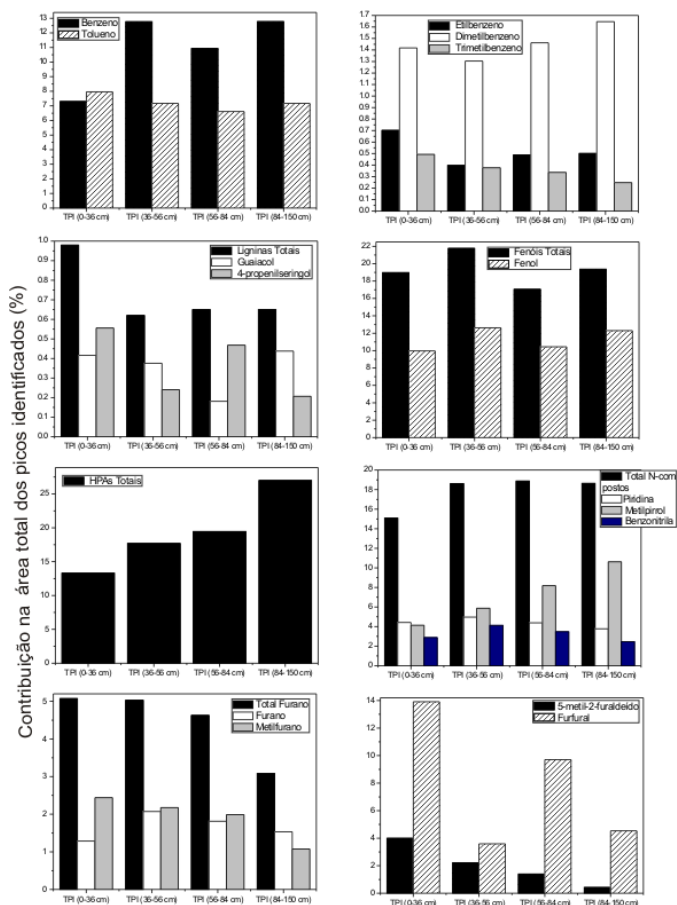


Figura 54 - Contribuição na área total dos picos identificados (%) relativa as classes de lipídios detectados, bem como os principais compostos dentro de cada classe, para a PI-GC-MS do solo arqueológico (TPI 1).

Como na PI-GC-MS não foram obtidos resultados muito conclusivos em relação às diferenças entre o

Resultados e Discussões

argissolo 1 e o solo TPI 1. Os mesmos foram analisados através da termoquimólise usando hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). Na THM-GC-M foi possível indentificar monômeros derivados da lignina, tais como: monômeros de guaiacila (G), sigingila (S) e *p*-hidroxifenila (P); além de ácidos carboxílicos os quais não puderam ser detectados pela pirólise. A Tabela 24 mostra os principais compostos detectados na temoquimólise dos argissolo 1 e solo TPI 1, bem como o principal fragmento de massas (m/z), o tempo de retenção e a sua possível origem.

Tabela 24 - Principais compostos observados na THM-GC-MS com seus respectivos fragmentos iônicos (m/z), tempo de retenção e grupo pertencente.

Composto	m/z	Tempo de retenção (min)	Grupo
Metilpirrol	81	10,20	<i>N</i> -compostos
Ácido fosfórico	79/110	14,71	
Tolueno	91	10,90	Benzeno
Etilbenzeno	91/106	13,18	Benzeno
Dimetilbenzeno	91/106	13,39	Benzeno
Estireno	78/104	13,93	Benzeno
Trimetilbenzeno	105/120	15,67	Benzeno
Trimetilfurano	67/95	14,28	Carboidrato
5-metil-2-furaldeído	108	15,44	Carboidrato
Furfural	95	12,67	Carboidrato
Metoxibenzeno	78/108	14,47	Fenol
Metoxitolueno	91/122	16,53	Fenol
Benzofurano	89/118	16,18	HPA
Dibenzofurano	139/168	24,52	HPA
Metilbenzofurano	131/77	21,72	HPA
Guaiacol	138/123	19,36	Lignina
Dimetilmetoxibenzeno	121/136	19,95	Lignina
4-Metilguaiacol	137/152	20,53	Lignina
Ácido 4-metoxibenzóico	135/166	22,93	Lignina
4-vinilguaiacol	164/149	23,36	Lignina
Seringol	153/168	23,45	Lignina
Ácido 4-metoxibenzóico	171	23,81	Lignina
4-Metilseringol	182/167	24,31	Lignina

Resultados e Discussões

(continuação) **Tabela 24** - Principais compostos observados na THM-GC-MS com seus respectivos fragmentos iônicos (*m/z*), tempo de retenção e grupo pertencente.

Composto	<i>m/z</i>	Tempo de retenção (min)	Grupo
Eugenol	145/178	24,92	Lignina
Tetrametoxibenzeno	198/183	25,05	Lignina
Cis-eugenol	166/178	26,02	Lignina
Vanilla	165//128	26,26	Lignina
Isoeugenol	178	26,46	Lignina
Ácido 3,4-dimethoxibenzóico	165/196	28,83	Lignina
Trimetoxibenzaldeído	196	29,15	Lignina
4-Vinilsiringol	194/179	29,70	Lignina
Ácido 3,4-dimethoxibenzóico	165/196	28,83	Lignina
Trimetoxibenzaldeído	196	29,15	Lignina
Vinilsiringol	194/179	29,70	Lignina
4-alilsiringol	210	30,16	Lignina
cis/trans-4-propenil-siringol	190/205	30,79	Lignina
Ácido 3-(4-metoxifenil)-2-propenóico	161/192	31,27	Lignina
Ácido 3(3,4-dimetoxifenil)propenóico	191/222	36,27	Lignina
C _{13:0} ¹	143	29,17	Lipídios
C _{14:0r} ²	143	30,76	Lipídios
C _{14:0} ¹	143	31,69	Lipídios
C _{15:0r} ²	143	33,28	Lipídios
C _{15:0r} ²	143	33,47	Lipídios
C _{15:0} ¹	143	34,21	Lipídios
C _{16:1} ¹	98/143	35,23	Lipídios
C _{16:0r} ²	143	35,75	Lipídios
C _{16:0} ¹	143	36,68	Lipídios
C _{17:0anteiso} ²	143	37,66	Lipídios
C _{17:0iso} ²	143	38,17	Lipídios
C _{17:0} ¹	143	38,38	Lipídios

Resultados e Discussões

(continuação) Tabela 24 - Principais compostos observados na THM-GC-MS com seus respectivos fragmentos iônicos (m/z), tempo de retenção e grupo pertencente.

Composto	m/z	Tempo de retenção (min)	Grupo
C _{18:0r} ²	143	39,05	Lipídios
C _{18:0r} ²	143	39,95	Lipídios
C _{18:1} ¹	98/143	40,84	Lipídios
C _{18:0} ¹	143	41,37	Lipídios
C _{19:0r} ²	143	42,20	Lipídios
C _{20:0} ¹	143	45,73	Lipídios
C _{24:0} ¹	143	53,50	Lipídios
C _{26:0} ¹	143	57,50	Lipídios
C _{28:0} ¹	143	62,86	Lipídios

Todos os ácidos carboxílicos foram detectados na forma de éster metílico.

¹ C_{x:y} – ácido carboxílico de cadeia linear onde x é o número de átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica e y é o número de insaturações.

² anteiso, iso e r – ácido carboxílico saturado com cadeia hidrocarbônica ramificada (anteiso, iso e ramificada)

Como pode ser observado nas Figura 55 a e b, contribuições significativas de derivados da lignina foram encontrados na termólise de ambos os solos. O argissolo 1 apresenta uma distribuição bimodal para os derivados da lignina. Entre 0 e 55 cm de profundidade ocorre um aumento na contribuição relativa destes e entre 55 e 130 cm ocorre uma queda nessa contribuição (Figura 55a). Para o solo TPI 1 ocorre uma queda gradativa com a profundidade do solo (Figura 55b). Ao mesmo tempo percebe-se que a contribuição de derivados da lignina no argissolo 1 é aproximadamente o dobro da contribuição no solo TPI 1. Na

Resultados e Discussões

Tabela 25 são mostrados os principais derivados da lignina detectados em ambos os solos

Tabela 25 - Principais derivados da lignina identificados na termoquimólise dos argissolo 1 e solo TPI 1.

Substituinte R	Unidades Guaiacila (G)*	Unidades Siringila (S)*
H	Guaiacol	Siringol
-CH ₃	4-metilguaiacol	4-Metilsiringol
-CH=CH ₂	4-vinilguaiacol	4-vinilsiringol
-CH ₂ CH=CH ₂	Eugenol	4-alilsiringol
-CHO	Vanilina	Siringaldeído
-CH=CHCH ₃	Isoeugenol	4-Propenilsiringol (cis/trans)

Nos dois solos estudados, a pirólise resultou em uma porcentagem de unidades guaiacila praticamente o dobro de unidades siringila (Figura 55). O aumento na razão G/S pode ter ocorrido devido a alta temperatura de termólise (650°C) ter causado a repolimerização de unidades derivadas da lignina, que ocorre após sua despolimerização durante a pirólise. Essa repolimerização ocorre principalmente com a lignina siringila (Nonier *et al.*, 2006; Barbosa *et al.*, 2008).

Ácidos monocarboxílicos saturados, ramificados e monoinsaturados também foram detectados em grandes proporções, com o máximo para os ácidos C_{16:0} e C_{18:0}. No solo TPI 1 foram detectados apenas ácidos com cadeia hidrocarbônica média (C₁₂-C₂₀) (Figura 55 d), sendo que no argissolo 1 foram detectados ácidos com cadeia hidrocarbônica longas (>C₂₀) até 90 cm de profundidade

Resultados e Discussões

(Figura 55 c). A distribuição dos ácidos carboxílicos no argissolo 1 é aleatória, sendo a contribuição maior observada nas maiores profundidades e no solo TPI 1 ocorre uma queda na contribuição relativa destes com a profundidade. A contribuição relativa de ácidos monocarboxílicos varia entre 13,0% (55-90 cm) e 50,0% (90-130 cm) e entre 35,0% (0-36 cm) e 20,0% (84-150 cm), respectivamente para o argissolo 1 e solo TPI 1. Na Tabela 26 são mostrados os principais ácidos monocarboxílicos saturados encontrados e as contribuições relativas destes nos solos estudados.

Tabela 26 - Contribuição relativa à área total dos picos detectados (%) para cada ácido monocarboxílico saturado observada na termólise dos argissolo 1 e solo TPI 1.

Compostos	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{15:0}	C _{16:0}	C _{17:0}	C _{18:0}	C _{20:0}	C _{24:0}	C _{26:0}	C _{28:0}
Argissolo 1 (0-15 cm)	0,80	0,86	0,45	3,35	0,17	1,56	0,19	0,99	0,70	1,15
Argissolo 1 (15-38 cm)	4,98	0,57	0,20	1,76	0,08	0,92	0,08	0,41	0,43	0,60
Argissolo 1 (38-55 cm)	20,20	0,87	0,11	1,43	0,05	0,80	0,05	0,27	0,12	0,32
Argissolo 1 (55-90 cm)	0,85	0,49	0,41	3,27	0,08	2,03	0,10	0,80	0,51	0,67
Argissolo 1 (90-130 cm)	Nd	9,88	0,33	1,33	0,30	37,7	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 1 (0-36 cm)	1,32	2,01	1,01	13,9	0,22	10,7	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 1 (36-56 cm)	0,80	0,90	0,39	8,68	0,08	9,79	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 1 (56-84 cm)	1,04	1,37	0,73	11,0	0,11	4,72	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 1 (84-150 cm)	0,79	1,0	0,5	7,60	Nd	2,82	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do sinal do ruído.

Essa distribuição mostra que no argissolo 1 é significativa a contribuição de plantas superiores na composição total do solo (>C_{20:0}), já para o solo TPI 1 essa contribuição não é observada em nenhuma profundidade. A contribuição relativa aos ácidos monocarboxílicos ramificados e insaturados é mostrada na Tabela 27.

Resultados e Discussões

Ambos os solos apresentam máxima contribuição relativa para os ácidos ramificados na superfície, tendo o máximo para o iso e anteiso C_{15:0} e C_{17:0}. Essa maior contribuição reflete na maior atividade bacteriana (bactérias aeróbicas) nas primeiras profundidades. Além dos ácidos ramificados, foram detectados ácidos insaturados C_{16:1}ω7 e C_{18:1}ω9 em significativa contribuição, os quais são biomarcadores de bactérias gram-negativas (aeróbicas e anaeróbicas) (Shaw, 1974; Perry *et al.*, 1979). No solo TPI 1 foi observado apenas o ácido C_{18:1}, exceto na superfície, o qual apresentou um aumento na contribuição relativa entre 36 e 150 cm de profundidade. O mesmo não foi observado para o argissolo 1, o qual apresentou uma contribuição relativa de ácidos insaturados variável até 90 cm e após essa profundidade nenhuma contribuição destes ácidos foi observada.

Tabela 27 - Contribuição relativa à área total dos picos detectados (%) para cada ácido monocarboxílico ramificado e insaturado observada na termólise dos argissolo 1 e solo TPI 1.

Compostos	C _{14:0r}	C _{15:0r}	C _{16:0r}	C _{17:0r}	C _{18:0r}	C _{19:0r}	C _{16:1}	C _{18:1}
Argissolo 1 (0-15 cm)	0,31	1,33	0,66	0,91	0,39	0,30	0,04	1,76
Argissolo 1 (15-38 cm)	0,20	0,68	0,35	0,40	0,20	0,11	0,09	0,55
Argissolo 1 (38-55 cm)	0,32	0,77	0,09	0,21	0,10	0,02	0,75	0,42
Argissolo 1 (55-90 cm)	0,11	0,40	0,27	0,32	0,22	0,11	Nd*	0,99
Argissolo 1 (90-130 cm)	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
TPI 1 (0-36 cm)	0,39	1,08	0,44	0,76	0,48	Nd*	0,02	1,82
TPI 1 (36-56 cm)	0,12	0,34	0,11	0,22	0,25	Nd*	Nd*	1,41
TPI 1 (56-84 cm)	0,19	0,48	0,15	0,24	0,37	Nd*	Nd*	4,46
TPI 1 (84-150 cm)	0,10	0,38	0,14	Nd*	0,39	Nd*	Nd*	5,21

* Valores abaixo do limite de detecção (< LOD), ou seja, áreas menores que 3 vezes a área do ruído.

Resultados e Discussões

Ambos os solos apresentam uma contribuição percentual de carboidratos bastante semelhante (Figura 55 e e f), sendo semelhantes às detectadas durante a pirólise, logo, como ocorreu diminuição dos derivados de benzeno e HPAs e o aumento na contribuição de derivados da lignina, a origem destes compostos pode estar na degradação dos derivados da lignina durante a pirólise.

Os derivados de benzeno contribuem entre 6,5% (90-130 cm) a 18,0% (0-15 cm) no argissolo e entre 4,0% (0-36 cm e entre 84-150 cm) e 7,0% (56-84 cm) na constituição total dos produtos obtidos após a THM-GC-MS (Figura 55 e e f). As distribuições dos derivados de benzeno são aleatórias sendo que o argissolo apresenta aproximadamente o dobro de contribuição desses compostos em sua constituição.

Resultados e Discussões

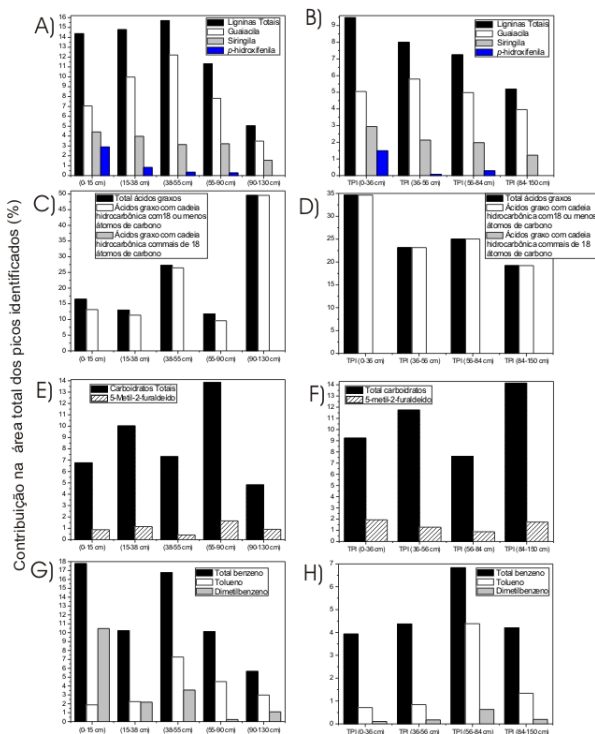


Figura 55 - Contribuição na área total dos picos identificados (%) relativa às classes de lipídios detectados, bem como os principais compostos dentro de cada classe, para a THM-GC-MS do argissolo 1 (A, C, E e G) e do solo arqueológico TPI 1 (B, D, F e H).

A contribuição relativa de HPA nestes solos foi cerca de 2,0% (55-90 cm) a 6,0% (90-130 cm) e 0,6 (56-84 cm) e 1,8% (84-150 cm), respectivamente para o argissolo 1 (Figura 56 a) e solo TPI 1 (Figura 56 b). Valores bem abaixo dos obtidos durante a pirólise, o que juntamente como o aumento da contribuição de derivados da lignina e de ácidos monocarboxílicos comprova que parte dos HPA foram

Resultados e Discussões

obtidos pela degradação da lignina e dos ácidos pela alta temperatura durante a pirólise. No argissolo 1 a contribuição relativa de HPA foi cerca de 4 vezes superior as observadas no solo TPI 1.

Uma contribuição relativamente alta de ácido fosfórico também foi detectada em ambos os solos, com exceção para o argissolo 1 entre 38-55 cm (< que 0,5% de ácido fosfórico). Entre 16,0% (0-36 cm) e 30,0% (56-84 cm) e entre 0,5% (38-55 cm) e 11,0% (15-38 cm) do total de compostos detectados refere-se ao ácido fosfórico, respectivamente no solo TPI 1 e argissolo 1 (Figura 56 d e c). A variação da contribuição desse ácido com a profundidade é aleatório no argissolo 1 e bimodal no solo TPI 1 (apresenta um aumento da contribuição relativa com a profundidade entre 0-84 cm e entre 84-150 cm uma queda).

Além desses compostos, uma pequena contribuição de compostos nitrogenados foi observada em ambos os solos. No argissolo 1 ocorreu um aumento na contribuição destes com a profundidade e no solo TPI 1 a contribuição se manteve aproximadamente a mesma entre 0-84 cm e aumentou entre 84-150 cm.

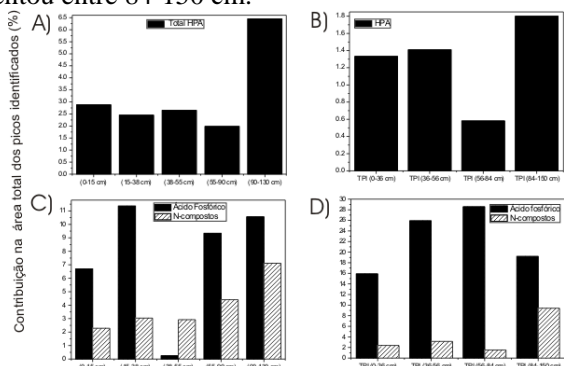


Figura 56 - Contribuição na área total dos picos identificados (%) relativa as classes de lípidios detectados, bem como os principais

Resultados e Discussões

compostos dentro de cada classe, para a THM-GC-MS do argissolo 1 (A e C) e do solo arqueológico TPI 1 (B e D).

Resultados e Discussões

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As principais conclusões obtidas por meio da avaliação dos compostos orgânicos presentes nos diferentes extratos dos solos arqueológicos da Amazônia estão resumidas a seguir:

A identificação dos ácidos *n*-alcanóicos nos extratos livres, alcalinos (“HO⁻-lábil”) e ácidos (“H⁺-lábil”) não revelou diferenças significativas na gênese dos três tipos de solos estudados (argissolo, TPI e TM). As distribuições dos ácidos de cadeia hidrocarbônicas médias (C_{12:0}-C_{18:0}) e longas (>C_{20:0}) mostraram-se semelhantes entre os solos, exceto para a fração livre dos solos TPI 1 e 2. A presença no extrato livre, de altas concentrações de ácidos de cadeia média, nas profundidades intermediárias dos solos TPI 1 e TPI 2 sugere uma incorporação de ossos queimados a este.

A presença de ácidos com cadeias hidrocarbônicas longas em quantidades significativas, observada nas superfícies tanto dos solos adjacentes como dos solos antropogênicos e a diminuição das contribuições destes com a profundidade indica uma influência da vegetação atual na incorporação de matéria orgânica superficial.

Uma alta atividade bacteriana foi observada em todos os solos, principalmente nas superfícies, como pode ser comprovado pela alta presença de ácidos alcanóicos ramificados (principalmente iso e anteiso C_{15:0} e C_{17:0}) e insaturados (C_{16:1}ω10 e C_{18:1}ω7).

A distribuição dos *n*-alcanóis nos solos mostrou-se muito similar, porém, apenas nos solos TPI 1, TPI 2 e TPI 4 foram detectadas a presença de 5α-colesterol, o qual é um forte indicativo de incorporação de gordura animal a esses solos.

A análise dos ácidos orgânicos extraídos pelo tratamento alcalino mostrou um elevado potencial para o

Considerações Finais

estudo da incorporação recente de matéria orgânica nos solos arqueológicos. Porém, foi constatada a necessidade de analisar os três extratos orgânicos (livre, alcalino e ácido), visto que os dados obtidos em relação às fontes de incorporação de matéria orgânica aos solos, são complementares.

Na fração ácida livre foi observada a presença de ω -hidroxiácidos em pequenas concentrações e tendo distribuições muito aleatórias entre os solos. Porém, através da distribuição relativa de ω -hidroxiácidos e do ácido 9(10),16-dihidroxihexadecanóico na fração alcalina, foi detectada uma predominância de derivados da suberina em relação a cutina em todos os solos.

Esse estudo em geoquímica orgânica também revelou que a origem dos solos antrópicos da Amazônia (e.g. *Terra Preta de Índio e Terra Mulata*) é singular. Diferenças substanciais foram detectadas na distribuição de ácidos hidroxialcanóicos nos solos. Por exemplo, os solos TPI 1, TPI 2, TPI 3 e TPI 4 apresentaram incorporação de fezes humanas e/ou restos de corpos humanos decompostos, a qual não foi detectada nos demais solos. Os solos TM por sua vez mostraram incorporação maior de plantas superiores nas profundidades intermediárias.

Os solos TPI também apresentaram incorporação de ácido fosfórico em maiores concentrações que nos demais solos (comprovada pela análise da fração alcalina e da THM-GC-MS, o que é um indicativo da incorporação de restos de peixes ao solo.

Os compostos detectados por meio da PI-GC-MS e THM-GC-MS foram praticamente os mesmos para o argissolo 1 e para o solo TPI 1, mudando apenas a contribuição relativa de cada composto. A PI-GC-MS e a THM-GC-MS além de se complementarem, auxiliam na avaliação da composição orgânica dos solos estudados.

Considerações Finais

Tais observações indicam que a análise geoquímica orgânica é uma ferramenta útil na investigação da origem da matéria orgânica incorporada aos solos antropogênicos de regiões tropicais.

Considerações Finais

Referências Bibliográficas

8. Referências Bibliográficas

ADISCOTT, T. M. 1995. Entropy and sustainability. *European Journal of Soil Science*, 46, 161-168.

AILLAUD, S. 2001. Field and laboratory studies of diagenetic reactions affecting lipid residues absorbed in unglazed archaeological pottery vessels. PhD thesis, University of Bristol.

ALMEIDA, N. M.; FRANCO, M. R. B. 2007. Fatty acid composition of total lipids, neutral lipids and phospholipids in wild and farmed matrinxã (*Brycon cephalus*) in the Brazilian Amazon area. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 2596–2603.

ALMEIDA, N. M.; VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. 2008. Composition of total, neutral and phospholipids in wild and farmed tambaqui (*Colossoma macropomum*) in the Brazilian Amazon area. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88, 1739–174.

ALMENDROS, G.; KNICKER, H.; GONZÁLEZ-VILA, F. J. 2003. Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state ^{13}C - and ^{15}N NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 34, 1559–1568.

AMBLÈS, A.; MAGNOUX, P.; JAMBU, P.; JACQUESY, J. C.; FUSTEC, E. 1989. Effects of addition of bentonite on the hydrocarbon fraction of a podzol soil (A₁ Horizon). *European Journal of Soil Science*, 40, 685-694.

Referências Bibliográficas

AMBLÈS, A.; JAMBU, P.; JACQUESY, J. C.; PARLANTI, E.; SECOUET, B. 1993. Changes in the ketone portion of lipidic components during the decomposition of plant debris in a hydromorphic forest-podzol. *Soil Science*, 156, 49-56.

AMADI, A.; ABBEY, S. D.; NMA, A. 1996. Chronic effects of soil spill on soil properties and microflora of a rainforest ecosystem in Nigeria. *Water, Air, and Soil Pollution*, 86, 1-11.

AMBLÈS, A.; JAMBU, P.; PARLANTI, E.; JOFFRE, J.; RIFFE, C. 1994. Incorporation of natural monoacids from plant residues into an hydromorphic forest podzol. *European Journal of Soil Science*, 45. 175-182.

AMBLÈS, A.; COLINA-TEJADA, A.; JAMBU, P.; LEMEE, L.; PARLANTI, E. 1998. Experimental leaching podzol soil lipids. Nature and biological origin of water soluble components. *Agrochimica*, 42, 158-171.

BABEL, U. 1975. Micromorphology of soil organic matter. In *Soil Components; Organic Components*, vol. 1, Gieseking JE (ed). Springer-Verlag: New York, 369-473.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETE, J. L. 2008. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM). *Química Nova*, 31, 2035-2041.

BALDOCK, J. A.; OADES, J. M.; WATERS, A. G.; PENG, X.; VASSALLO, A. M.; WILSON, M.A. 1992. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed

Referências Bibliográficas

by solidstate ^{13}C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry*, 16, 1–42.

BIRK, J. J. 2005. Einfluss von Holzkohle und Düngung auf die mikrobielle Zersetzergemeinschaft und den Streuumsatz in amazonischen Ferralsols. Diplomarbeit. University of Bayreuth, Bayreuth.

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

BULL, I. D.; van BERGEN, P. F.; POULTON, P. R.; EVERSLED, R. P. 1998. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments-II, Soils from the Hoosfield Spring barley experiment by sequential treatments of suspended particles and sediments of the Black Sea *Organic Geochemistry*, 30,1059-1074.

BULL, I. D.; SIMPSON, I. A.; DOCKRILL, S. J.; EVERSLED, R. P. 1999. Organic geochemical evidence for the origin of ancient anthropogenic soil deposits at Tofts Ness, Sanday, Orkney. *Organic Geochemistry*, 30, 535-556.

BULL, I. D.; NOTT, C. J.; van BERGEN, P. F.; POULTON, P. R.; EVERSLED, R. P. 2000a. Organic geochemical studies from the Rothamsted classical experiments- VI. The occurrence and source of organic acids in an experimental grassland soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 1367-1376.

BULL, I. D.; van BERGEN, P. F.; NOTT, C. J.; POULTON, P. R.; EVERSLED, R. P. 2000b. Organic geochemical

Referências Bibliográficas

studies of soil from the Rothamsted classical experiments-V. The fate of lipids in different long-term experiments. *Organic Geochemistry*, 31, 389-408.

BULL, I. D.; LOCKHEART, M. J.; ELHMMALI, M. M.; ROBERTS, D. J.; EVERSLED, R. P. 2002. The origin of faeces by means of biomarker detection. *Environ. Int.* 27, 647-654.

BULL, I. D.; ELHMMALI, M. M.; ROBERTS, D. J.; EVERSLED, R. P. 2003. The application of steroidal biomarkers to track the abandonment of a Roman wastewater course at the Agora (Athens, Greece). *Archaeometry* 45, 149-161.

CASTAÑEDA, I. S.; WERNE, J. P.; JOHNSON, T. C.; FILLEY, T. R. 2009. Late Quaternary vegetation history of southeast Africa: the molecular isotopic record from Lake Malawi. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 275, 100-112.

CHAPPE, B.; ALBRECHT, P.; MICHAELIS, W. 1982. Polar Lipids of Archaeobacteria in Sediments and Petroleum. *Science*, 217, 65-66.

CHARTERS, S.; EVERSLED, R. P.; GOAD, L. J.; LEYDEN, A.; BLINKHORN, P. W.; Denham, V. 1993. Quantification and distribution of lipid in archaeological ceramics: implication for sampling potsherds for organic residue analysis and the classification of vessels use. *Archaeometry*, 35, 211-223.

CHARTERS, S. 1996. Chemical Investigation of Absorbed Lipids and Laboratory Simulation Experiments to Interpret

Referências Bibliográficas

Archaeological Pottery Vessel Contents and Use. PhD thesis, University of Bristol.

CHIAVARI, G.; GALLETTI, G. C. 1992. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of amino acids. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 24, 123-137.

CLEMENTE, J. S.; SIMPSON, A. J.; SIMPSON, M. J. 2011. Association of specific organic matter compounds in size fractions of soil under different environmental controls. *Organic Geochemistry*, 42, 1169-1180.

CONDAMIN, J.; FORMENTI, F.; METAIS, M. O.; MICHEL, M.; BLOND, P. 1976. The application of gas chromatography to the tracing of oil in ancient amphorae. *Archaeometry*, 18, 195-201.

COSTA, M. L.; KERN, D. C. 1999. Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. *J. Geochem. Explor.* 66, 369-385.

CRANWELL, P. A. 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Prog. Lipid Res.*, 21, 271-308.

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. 2007. *Acta Amazônica*, 37, 91-98.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; CANELLAS, L. P.; RIBEIRO, L. P.; BENITES, V. M.; SANTOS, G. A. 2009. "Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon Basin." *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 33, 85-93.

Referências Bibliográficas

DAVIDEK, J.; VELÍŠEK, F.; POKORNÝ, J. 1990 Chemical changes during food processing. In *Developments in food science*, vol 21, Amsterdam: Elsevier.

de MELLO-LEITÃO, C.; de CARVAJAL, G.; de ROJAS, A.; de ACUÑA, C. *Descobrimentos dos rios das Amazonas*. [S.l.]: Cia. Editora Nacional, 1941.

del RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; IBARRA, D.; MARTÍNEZ, A. T. 2007. Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 39–46.

del RÍO, J. C.; PRINSEN, P.; RENCOREST, J.; NIETO, L.; JIMENEZ-BARBERO, J.; RALPH, J.; MARTÍNEZ, A. T.; GUTIÉRREZ, A. 2012. Structural Characterization of the Lignin in the Cortex and Pith of Elephant Grass (*Pennisetum purpureum*) Stems. *J. Agric. Food Chem.*, 60, 3619-3634.

DENEVAN, W. M. 1996. A bluff model of riverine settlement in prehistoric Amazonia. *Ann. Assoc. Am. Geogr.* 86, 654-681.

DENEVAN, W. 2001. La agricultura prehistorica en la Amazonia. In: *Dessarollo sotenible en la Amazonia*. Hiraoka, M. & Mora S. (ed.). Abia Ayala. Quito. 15 – 22.

DINEL, H.; SCHNITZER, M.; MEHUYS, G. R. 1990. Soil lipids: origin, nature, contents, decomposition and effect on soil physical properties. In: *Bollag, J. M.; Stotzky, G. (Editores), Soil Biochemistry*, vol. 6, Marcel Dekker, New York, 397-429.

Referências Bibliográficas

DUDD, S. N.; REGERT, M.; EVERSLED, R. P. 1998. Assessing microbial lipid contribution during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds. *Organic Geochemistry*, 29, 1345-1354.

EGLINTON, G.; CALVIN, M. 1967. Chemical Fossils *Scientific American*, 216, 32-43.

EGLINTON, G.; HUNNEMAN, D. H.; McCORMICK, A. 1968a. Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxyl acids. *Org. Mass Spectrom.*, 1, 593-611.

EGLINTON, G.; HUNNEMAN, D. H.; DOURAGHI-ZADEH, K. 1968b. Gas chromatographic-mass spectrometric studies of longchain hydroxy acids. II. The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-year-old lacustrine sediment. *Tetrahedron* 24, 5929-5941.

EGLINTON, G.; LOGAN, G. A. 1991. Molecular preservation, *Philosophical Transaction of the Royal Society of London. B*, 333, 315-328.

ELHMMALI, M. M.; ROBERTS, D. J.; EVERSLED, R. P. 1997. Bile acids as a new class of sewage pollution indicator. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3663-3668.

ELHMMALI, M. M.; ROBERTS, D. J.; EVERSLED, R. P. 2000. Combined analysis of bile acids and sterols/stanols from riverine particulates to assess sewage discharges and other fecal sources. *Environ. Sci. Technol.* 34, 39-46.

EVERSLED, R. P.; HERON, C.; GOAD, L. J. 1990. Analysis of organic residues. of archaeological origin by

Referências Bibliográficas

high temperature gas chromatography/mass spectrometry. *Analyst*, 115, 1339-1342.

EVERSHED, R. P. 1992 Chemical composition of bog body adipocere. *Archaeometry*, 34, 253-265.

EVERSHED, R. P.; TURNER-WALKER, G.; HEDGES, R. E. M.; TUROSS, N.; LEYDEN, A. 1995. Preliminary results for the analysis of lipids in ancient bone. *Journal of Archaeological Science*, 22, 227-290.

EVERSHED, R. P.; BETHELL, P. H. In *Archaeological Chemistry*; Orna, M. V., 1996. Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, pp. 157-172.

EVERSHED, R. P.; ROBERTS, D. J.; ELHMMALI, M. M. 1997a. Bile Acids as a New Class of Sewage Pollution Indicator. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3663-3668.

EVERSHED, R.; BETHELL, P. H.; REYNOLDS, P. J.; WALSH, P. J. 1997b. *J. Archaeol.Sci.* 5 β -Stigmastanol and Related 5 β -Stanols as Biomarkers of Manuring: Analysis of Modern Experimental Material and Assessment of the Archaeological Potential 24, 485-495.

EVERSHED, R. P.; DUDD, S.; CHARTERES, S.; MOTTRAN, H.; STOTT, A. W.; RAVEN, A.; van BERGER, P. F.; BLAND, H. 1999. Lipids as carriers of anthropogenic signal from prehistory *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B*, 354, 19 -31.

EVERSHED, R. P.; DUDD, S. N.; COPLEY, M.; BERSTANJ, R.; STOTT, A. W.; MOTTRAM, H.; BUCKEY, S. A.; CROSSMAN, Z. 2002. *Chemistry of*

Referências Bibliográficas

archaeological animal fats. *Accounts of Chemical Research*, 35, 660-668.

FALCÃO, N. P. S.; CLEMENT, C. R.; TSAI, S. M.; COMERFORD, N. B. 2009. Pedology, fertility, and biology of central Amazonian Dark Earths. In: WOODS, W. I.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; STEINER, C.; WINKLERPRINS, A. M. G. A.; REBELLATO, L. (Eds.), *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroeks Vision*. Springer, Berlin, pp. 213-228.

FRANKEL, E. N.; NEFF, W. E.; ROHWEDDER, W. K.; KHAMBAY, B. P. S.; GRAWOOD, R. F.; WEEDON, B. C. L. 1977a. Weedon. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: I. Methyl oleate. *Lipids*, 12, 901.

FRANKEL, E. N.; NEFF, W.E.; ROHWESSER, W. K.; KHAMBAY, B. P. S.; GARWOOD, R. F.; WEEDON, B. C. L. 1977b. Analysis of Autooxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: I. Methyl Oleate. *Lipids*, 12, 901-905.

FRANKEL, E. N. 1998. *Lipid oxidation*. The Oily Press, Bell and Bain Ltda, Glasgow.

FREITAS, F. O. 2001. Estudos genéticos e evolutivos de amostras modernas e arqueológicas de milho (*Zea mays*, L.) e feijão (*Phaseolus vulgaris*, L.). Tese de doutorado da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo. p. 125.

Referências Bibliográficas

GABASIO, M.; EVIN, J.; ARNAL, G. B.; MIDDLETON, A. P. 1986. Origin of carbon in potsherds. *Radiocarbon*, 28, 711-718.

GALANTINI, J. A.; LANDRISCINI, M. R. 2007. Equilibrio y dinámica de las fracciones orgánicas del suelo: Relación con la fertilidad del suelo y la sustentabilidad del sistema. Capítulo 14 "De la Biología del Suelo a la Agricultura" (Eds. A. Thuar, F. Cassán, C. Olmedo) Universidad Nacional de Río Cuarto, 229-245.

GALANTINI, J. A.; SUÑER, L. 2008. Soil organic matter fractions: analysis of Argentine soils. *Agriscientia*, 25, 41-55.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; G HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. 2000. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of Brazilian Amazon region. *Org. Geochem.*, 31, 669-678.

GLASER, B.; WOODS. W. 2004. *Amazonian Dark Earths: explorations in space and time*. Springer. Berlín. p. 216.

GLASER, B. 2007. Prehistorically modified soils of central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the 21st century? *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.* 362, 187-196.

GLASER, B.; BIRK, J. J. 2012. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 82, 39-51.

Referências Bibliográficas

GOÑI, M. A.; HEDGES, J. I. 1990. Cutin-derived CuO reaction products from purified cuticles and tree leaves. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 54, 3065-3072.

GOÑI, M. A.; HEDGES, J. I. 1992. Lignin dimers: structures, distribution, and potential geochemical applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 4025-4043.

GOÑI, M. A.; NELSON, B.; BLANCHETTE, R. A.; HEDGES, J. I. 1993. Fungal degradation of wood lignins: Geochemical perspectives from CuO-derived phenolic dimers and monomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3985-4002.

GONZÁLEZ-VILA, F. J.; TINOCO, P.; ALMENDROS, G.; MARTÍN, F. 2001. Pyrolysis-GC-MS analysis of the formation and degradation stages of charred residues from lignocellulosic biomass. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 1128-1131.

GOOSSENS, H.; IRENE, W.; RIIPSTRA, C.; DÜREN, R. R.; de LEEUW, J. W. 1986. Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a comparative study of lipid moieties in bacteria and Recent sediments. *Advances in Organic Geochemistry*, 10, 683-696.

GOOSSENS, H.; de LEEUW, J. W.; RIIPSTRA, W. I. C.; MEYBURG, G. J.; SCHENCK, P. A. 1989a. Lipids and their mode of occurrence in a bacteria and sediments – I A methodological study of the lipids composition of *Acinetobacter calcoaceticus* LMD 79-41. *Organic Geochemistry*, 14 : 15-25.

Referências Bibliográficas

GOOSSENS, H.; DÜREN, R. R.; DE LEEUW, J. W.; SCHENCK, P. A. 1989b. Lipids and their mode of occurrence in a bacteria and sediments – II Lipids in the sediment of a stratified, freshwater lake. *Organic Geochemistry*, 14 : 27-41.

GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. 1999. Soil organic matter composition under primary forest, pasture, and secondary forest succession, Región Huertar Norte, Costa Rica. *Forest Ecology and Management*, 124, 93-104.

GÜLDÜTUNA, S.; LEUSCHNER, M.; WUNDERLICH, N.; NICKEL, A.; BHATTI, S.; HÜBNER, K.; LEUSCHNER, U. 1993. Cholic acid and ursodeoxycholic acid therapy in primary biliary cirrhosis. Changes in bile acid patterns and their correlation with liver function. *European Journal of Clinical Pharmacology* 45, 221-225.

GUSTAFSSON, B. E.; MIDTVEDL, T.; NORMAN, A. 1966. Isolated fecal microorganisms capable of 7α -dehydroxylating bile acids. *The Journal of Experimental Medicine* 123, 413-432.

HAMILTON, R. J.; KALU, C.; PRISK, E.; PADLEY, F. B.; PIERCE, H. 1997. Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chemistry*, 60, 193-199.

HANSEL, F. A.; AOKI, C. T.; MAIA, C. M. B. F.; CUNHA Jr., A.; DEDECEK, R. A. 2008. Comparison of two alkaline treatments in the extraction of organic compounds associated with water repellency in soil under *Pinus taeda*. *Geoderma*, 148, 167-172.

Referências Bibliográficas

HANSEL, F. A.; EVERSLED, R. P. 2009. Formation of dihydroxy acids from Z-monounsaturated alkanolic acids and their use as biomarkers for the processing of marine commodities in archeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters*, 50, 5562-5564.

HARRIS, P. J.; HARTLEY, R. D. 1980. Phenolic constituents of the cell walls of monocotyledons. *Biochem. Syst. Ecol.* 8, 153–160.

HARTLEY, R. D. 1972. *p*-Coumaric and ferulic acid components of cell walls of ryegrass and their relations with lignin and digestibility. *J. Sci. Food Agric.*, 23, 1347–1354.

HECHT, S.; POSEY, D. 1989. “Preliminary Results on Soil Management Techniques of the Kayapó Indians.” In *Resource Management in Amazonian: Indigenous and Folk Strategies*, edited by Darrell A. Posey and William Balée, 174–88. New York: New York Botanical Garden.

HECHT, S. B., 2003. Indigenous soil management and the creation of Amazonian Dark Earths: implications of Kayapo practices. In: LEHMANN, J.; KERN, D. C.; GLASER, B.; WOODS, W. I. (Editors), *Amazonian Dark Earth: origin - properties - management*. Kluwer, Dordrecht, pp. 355.

HECKENBERGER, M.; NEVES, E. G. 2009. Amazonian archaeology. *Annu. Rev. Anthropol.* 38, 251-266.

HEDGES, J. I.; MANN, D. C. 1979. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1803-1807.

Referências Bibliográficas

HEDGES, J. I.; OADES, J. M. 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry*, 27, 319-361.

HEREDIA, A. 2003. Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer, *Biochim. Biophys. Acta*, 1620, 1-7.

HERON, C.; EVERSLED, R. P.; GOAD, L. J. 1991. Effects of migration of soil lipids on organic residues associated with buried potsherds. *Journal of Archaeological Science*, 18, 641-659.

HERON, C.; EVERSLED, R. P. 1993. The analysis of organic residues and the study of pottery use. In *Archaeological methods and theory*. Edited by Michael B. Shiffer, fifth edition, University of Arizona Press, Arizona, 247-284.

HITA, C.; PARLANTI, E.; JAMBU, P.; JOFFRE, J.; AMBLÈS, A. 1996. Triglyceride degradation in soil. *Organic Geochemistry*, 25, 19-28.

HOLLOWAY, P. J. 1972a. The composition of suberin from the corks of *Quercus suber* L. and *Betula pendula* Roth. *Chemistry and Physics of Lipids*, 9, 158-170.

HOLLOWAY, P. J. 1972b. The suberin composition of the cork layers from some ribes species. *Chemistry and Physics of Lipids*, 9, 171-179.

HOLLOWAY, P. J. 1982. The chemical constitution of plant cutins. In: Cutler, D. F., Alvin, K. L., Price, C. E. (Eds.), *The*

Referências Bibliográficas

Plant Cuticle. Linnean Society Symposium Series No 10, London, pp. 45–85.

HOMMA, A. K. O. 2003. Historia da agricultura na Amazônia: da era pré-colombiana ao terceiro milênio. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, p. 274.

HORNE, D. J.; McINTOSH, J. C. 2000. Hydrophobic compounds in sands in New Zealand – extraction, characterisation and proposed mechanisms for repellency expression. *J. Hydrol.*, 231-232, 35-46.

HUANG, Y.; FREEMAN, K. H.; EGLINTON, T. I. 1999. $\delta^{13}\text{C}$ analyses of individual lignin phenols in quaternary lake sediments: a novel proxy for deciphering past terrestrial vegetation changes. *Geology*, 27, 471-474.

IGREJA, H.; FRANZINELLI, E. 2006. Aspectos das “terras caídas na região Amazônica. In: Sípósio de Geologia da Amazônia. IX. Belém. CD-ROM. p. 3.

JAHNKE, L. L.; NICHOLS, P. D. 1986. Methyl sterol and cyclopropane fatty acid composition of *Metylococcus capsulatus* grown at low oxygen tensions. *Journal of Bacteriology*, 167, 238-242.

JAMBU, P.; AMBLÈS, A.; DINEL, H.; SECOUET, B. 1991. Incorporation of natural hydrocarbons from plant residues into an hydromorphic humic podzon following afforestation and fertilization. *European Journal of Soil Science*, 42, 629-636.

JAMBU, P.; AMBLÈS, A.; JACQUESY, J. C.; SECOUET, B.; PARLANTI, E. 1993. Incorporation of natural alcohols

Referências Bibliográficas

from plant residues into hydromorphic forest-podzol. *European Journal of Soil Science*, 44, 135-146.

JAMBU, P.; AMBLÈS, A.; MAGNOUX, P.; PARLANTI, E. 1995. Effects of a addition of clay minerals on the fatty acid fraction of a podzol soil. *European Journal of Soil Science*, 46, 187-192.

JANZEN, H. H.; CAMPBELL, C. A.; IZAURRALDE, R. C.; ELLERT, B. H.; JUMA, N.; MCGILL, W. B.; ZENTNER, R. P. 1998. Management effects on soil C storage on the Canadian prairies. *Soil & Tillage Research*, 47, 181-195.

JOHNS, R. B.; ONDER, O. M. 1975. Biological Diagenesis – Dicarboxylic – Acids in Recent Sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 39, 129-136.

JOHNSON, J. S.; CLARK, J.; MILLER-ANTONIO, S.; ROBINS, D.; SCHIFFER, M. B.; SKIBO, J. M. 1988. Effects of firing temperature on the fate of naturally occurring organic matter in clays. *Journal of Archaeological Science*, 15, 403-414.

KAAL, J.; BALDOCK, J. A.; BUURMAN, P.; NIEROP, K. G. J.; PONTEVEDRA-POMBAL, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. 2007. Evaluating pyrolysis-GC/MS and ¹³C CPMAS NMR in conjunction with a molecular mixing model of the Penido Vello peat deposit, NW Spain. *Org. Geochem.*, 38, 1097-1111.

KAAL, J.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.; NIEROP, K. G. J.; BUURMAN, P. 2008. A detailed pyrolysis-GC/MS analysis

Referências Bibliográficas

of a black carbon-rich acidic colluvial soil (Atlantic ranker) from NW Spain. *Applied Geochemistry*, 23, 2395-2405.

KAAL, J.; Rumpel, C. 2009. Can pyrolysis-GC/MS be used to estimate the degree of thermal alteration of black carbon? *Organic Geochemistry*, 40, 1179-1187.

KAAL, J.; NIEROP, K. G. J.; KLAAS, G. J.; KRAAL, P.; PRESTON, C. M. 2012. A first step towards identification of tannin derived black carbon: Conventional pyrolysis (Py-GC-MS) and thermally assisted hydrolysis and methylation (THM-GC-MS) of charred condensed tannins. *Organic Geochemistry*, 47, 99-108.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 31, 711-725.

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

KAWAMURA, K.; ISHIWATARI, R.; OGURA, K. 1987. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Organic Geochemistry* 11, 251-264.

KERN, D. C.; KÄMPF, N. 1989. Efeitos dos antigos assentamentos indígenas na formação de solos com Terra Preta Arqueológica na Região de Oriximiná, Pará. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 13, 219-225.

Referências Bibliográficas

KERN, D.; D'AQUINO, G.; RODRIGUES, T.; FRAZÃO, F.; SOMBROEK, W.; MYERS, T.; NEVES, E. 2004. Amazonian Dark Earths, 1, 51-75.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. 1993. Introduction to Organic Geochemistry. Longman Scientific e Technical, Ed.; New York, USA, p 263.

KNIGHTS, B. A.; DICKSON, C. A.; DICKSON, J. H.; BREEZE, D. J. 1983. Evidence concerning the roman military diet at Bearsden, Scotland, in the 2nd Century AD J. Archaeol. Sci. 10, 139-152.

KOLATTUKUDY, P. E.; WALTON, T.J. 1972. The biochemistry of plant cuticular lipids. Prog. Chem. Fats Lipid, 13, 119-175.

KOLATTUKUDY, P.E. 1980. Biopolyester membranes of plants: Cutin and suberin. Science, 208, 990-1000.

KOLATTUKUDY, P. E. 1981. Structure biosynthesis, and biodegradation of cutin and suberin. Annu. Rev. Plant. Physiol., 32, 539-567.

KOLATTUKUDY, P. E. 1984. Biochemistry and function of cutin and suberin. Can. J. Bot., 62, 2918-2933.

KOLATTUKUDY, P. E. 2001. Polyesters in higher plants. In: Scheper, T. (Ed.), Advances in biochemical engineering/biotechnology, vol. 71. Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-49.

LATTUATIA, A.; METZGER, P.; ACQUAVIVA, M.; BERTRAND, J. C.; LARGEAU, C. 2002. n-Alkane

Referências Bibliográficas

degradation by *Marinobacter hydrocarbonoclasticus* star SP 17: long chain β -hydroxy acids as indicators of bacterial activity. *Organic Geochemistry*, 33, 37-45.

LEHMANN, J.; KERN, D. C.; GLASER, B.; WOODS, W. I. 2003. Amazonian Dark Earths: origin, properties, management. Dordrecht. Kluwer Academic Publisher. p. 523.

LEHMANN, J., 2009. Terra preta nova e Where to from here? In: WOODS, W. I.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; STEINER, C.; WINKLERPRONS, A. M. G. A.; REBELLATO, L. (Eds.), Amazonian Dark Earths: Wim Sombroeks Vision. Springer, Berlin, pp. 473-486.

LEOPOLD, E. B.; NICKMANN, R.; HEDGES, J. I.; ERTEL, J. R. 1982. Pollen and lignin records of late quaternary vegetation, Lake Washington. *Science*, 218, 1305-1307.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKIEMSTAD, J. O.; THIES, J.; LUIZÃO, F. J.; PETERSEN, J.; NEVES, E. G. 2006. Back carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 1719-1730.

LIMA, H. N. 2001. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais. 176 p.

LIMA, H. N.; SCHAEFER, C. E. R.; MELLO, J. W. V.; GILKES, R. J.; KER, J. C. 2002 Pedogenesis and pre-

Referências Bibliográficas

Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols”(“Indian black earth”) of Western Amazonia. *Geoderma*, 110, 1-17.

LIMA, H. P. 2007. História das caretas: a tradição Borda Incisa na Amazônia Central. Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE), São Carlos.

LORENZ, K.; LAL, R.; PRESTON, C. M.; NIEROP, K. G. J. 2007. Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules. *Geoderma*, 142, 1–10.

MACKENZI, A. S.; BRASSEL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R., 1982. Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, 217, 491-504.

MAINWARING, K. A.; MORLEY, C. P.; DOERR, S. H.; DOUGLAS, P.; LLEWELLYN, G.; MATTHEWS, I.; STEIN, B. K. 2004. Role of heavy polar organic compounds for water repellency of sandy soils. *Environ. Chem. Lett.*, 2, 35-39.

MAKULA, R. A. 1978. Phospholipid composition of methane-utilizing bacteria. *Journal of Bacteriology*, 134, 771-777.

MATZKE, K.; RIEDERER, M. 1991. A Comparative-Study into the Chemical Constitution of Cutins and Suberins from *Picea-Abies* (L) *Quercus-Robur* L and *Fagus-Sylvatica* L. *Planta*, 185, 233-245.

McGHIE, D. A.; POSNER, A. M. 1981. The effect of plant top material on the water repellence of fired sands and

Referências Bibliográficas

water-repellent soils. *Aust. J. Agric. Resour. Econ.* 32, 609-620.

McGOVEN, P. E.; GLUSKER, D.; EXNER, L. 1996. Neolithic resinated wine. *Nature*, 381, 480-481.

MENDEZ-MILLAN, M.; DIGNAC, M.-F.; RUMPED, C.; DERENNE, S. 2011. Can cutin and suberin biomarkers be used to trace shoot and root-derivatived organic matter? A molecular and isotopic approach. *Biogeochemistry*, 106, 23-38.

MIKUTTA, R.; KLEBER, M.; TORN, M. S.; JAHN, R. 2006. Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? *Biogeochemistry*, 77, 25-56.

MILLER Jr., T. O. 1978. Tecnologia cerâmica dos Caingang Paulistas. *Arquivos do Museu Paranaense – Nova Série n. 2*, p 51.

MURRAY, K. E.; SCHONFELD, R. 1955. The hydroxy acids of carnuba wax. *Australian Journal of Chemistry*, 8, 437-443.

MYBERRY, W. R. 1980. Cellular distribution and linkage of D-(-)-2-hydroxy fatty acids in *Bacteriodes* species. *Journal of Bacteriology*, 144, 200-204.

NAAFS, D. F. W.; van BERGEN, P. F. 2002. A qualitative study on the chemical composition of ester-bound moieties in an acidic andosolic forest soil. *Org. Geochem.*, 33, 189-199.

Referências Bibliográficas

NAAFS, D. F. W.; van BERGEN, P. F.; BOOGERT, S. J.; de LEEUW, J. W. 2004. Solvent-extractable lipids in an acid andic forest soil; variations with depth and season. *Soil Biol Biochem.*, 36, 297–308.

NAAFS, D. F. W.; NIEROP, K. G. J.; van BERGEN, P. F.; de LEEUW, J. W. 2005. Changes in the molecular composition of ester-bound aliphatics with depth in an acid andic forest soil. *Geoderma* 127, 130–136.

NES, W. D.; LOPEZ, M.; ZHOU, W.; GUO, D.; DOWD, P. F.; NORTON, R. A. 1997. Sterol utilization and metabolismo by *Heliothis zea*. *Lipids*, 32, 1317-1323.

NEVES, E. G.; PETERSEN, J. B.; BARTONE, R. N.; Da SILVA, C. A. 2003. Historical and sociocultural origins of Amazonian Dark Eaths. In: Lehmann, J., Kern, D.C., Glaser, B., Woods, W.I. (Eds.), *Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 29-50.

NEVES, E. G.; BARTONE, R. N.; PETERSEN, J. B.; HECKENBERGER, M. J. 2004. The timing of terra preta formation in the central Amazon: archaeological data from three sites. In: Glaser, B., Woods, W.I. (Eds.), *Amazonian Dark Earths: Explorations in Space and Time*, pp. 125-134. Berlin.

NEVES, E. G. 2008. Ecology, ceramic chronology and distribution, long-term history, and political change in the Amazonian floodplain. In: SILVERMAN, H.; ISBELL, W. H. (Eds.), *Handbook of South American Archaeology*. Springer, New York, pp. 359-379.

Referências Bibliográficas

NIEROP, K. G. J.; van LAGEN, B.; BUURMAN, P., 2001. Composition of plant tissues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. *Geoderma* 100, 1–24.

NIEROP, K. G. J.; VERSTRATEN, J. M. 2004. Rapid molecular assessment of the bioturbation extent in sandy soil horizons under pine using ester-bound lipids by on-line thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometry *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 18, 1081–1088.

NIEROP, K. G. J.; JANSEN, B.; HAGEMAN, J. A.; VERSTRATEN, J. M. 2006. The complementarity of extractable and ester-bound lipids in a soil profile under pine. *Plant and Soil*, 286, 269-285.

NONIER, M. F.; VIVAS, N.; de GAULEJAC, N. V.; ABSALON, C.; SOULIÉ, Ph. FOUQUET, E. 2006. Pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry of *Quercus* sp. Wood Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 75, 181–193.

NOVOTNY, E. H.; de AZEREDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; HAYES, M. H. B. 2007. Studies of the compositions of Humic acids from Amazonian Dark Earth Soils. *Environ. Sci. Tech.*, 41, 400-405.

OREM, W. H.; COLMAN, S. M.; LERCH, H. E. 1997. Lignin phenols in sediments of lake Baikal, Siberia: application to paleoenvironmental studies. *Organic Geochemistry*, 27, 153-172.

Referências Bibliográficas

OTTO, A.; GONDOKUSUMO, R.; SIMPSON, M. J. 2006. Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada. *Appl. Geochem.*, 21, 166–183.

OTTO, A.; SIMPSON, J. M. 2006. Evaluation of CuO oxidation parameters for determining the source and stage of lignin degradation in soil. *Biogeochemistry*, 80, 121-142.

OUDEMANS, T. F.; BOON. J. 1991. Molecular archaeology: analysis of charred (food) remains from prehistoric pottery by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 20, 197-227.

PAGE, D. W.; van LEEUWEN, J. A.; SPARK, K. M.; MULCAHY, D. E. 2002. Pyrolysis characterisation of plant, humus and soil extracts from Australian catchments. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 65, 269–285.

PANCOST, R. D.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. 2003. Carbon isotopic compositions of prokaryotic lipids as tracers of carbon cycling in diverse settings. *Chemical Geology*, 195, 29-58.

PARKER, J. H.; SMITH, G. A.; FREDRICKSON, H. L.; VESTAL, J. R.; WHITE, D. C. 1982. Sensitive assay, based on hydroxyl fatty acids from lipopolysaccharide lipid A, for Gram-negative bacteria in sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 44, 1170-1177.

PASSI, S.; PICARDO, M.; de LUCA, C.; NAZZARO-PORRO, M.; ROSSI, L.; ROTILIO, G. 1993. Saturated

Referências Bibliográficas

dicarboxylic acids as products of unsaturated fatty acid oxidation. *Biochim. Biophys Acta*, 1168, 190.

PASTOROVA, I.; BOTTO, R. E.; ARISZ, P. W.; BOON, J. J. 1994. Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. *Carbohydr. Res.*, 262, 27-47.

PERRY, G. J.; VOLKMAN, J. K.; JOHNS, R. B.; BAYOR, H. J. 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1715-1725.

PETERSEN, J. B.; NEVES, E. G.; HECKENBERGER, M. J. 2001. Gift from the past. Terra preta and prehistoric Amerindian occupation in Amazonia. In: McEWAN, C.; BARRETO, C., NEVES, E. G. (Eds.), *Unknown Amazonia*. The British Museum Press, London, pp. 86-105.

POIRIER, N.; SOHI, S. P.; GAUNT, J. L.; MAHIEU, N.; RANDALL, E. W.; POWLSON, D. S.; EVERSLED, R. P. 2005. The chemical composition of measurable soil organic matter pools. *Org. Geochem.*, 36, 1174-1189.

PORRO, A. 1996. O povo das águas: ensaios de etno-historia Amazônica. Edusp / Vozes. São Paulo. 204 p.

POSEY, D. A., 1997. Manejo da floresta secundária, capoeiras, campos e cerrados (Kayapo). In: B.G. Ribeiro (Editor), *Suma Etnológica Brasileira: I Etnobiologia*. Editora Universitária UFPA, Belém, pp. 199.

RALPH, J.; HATFIELD, R. D.; QUIDEAU, S.; HELM, R. F.; GRABBER, J. H.; JUNG, H. -J. G. 1994. Pathway of p-

Referências Bibliográficas

Coumaric Acid Incorporation into Maize Lignin As Revealed by NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9448–9456.

RAY, A. K.; LIN, Y. Y.; GERARD, H.; CHEN, Z-J.; OSMAN, S. F.; FETT, W. F.; MOREAU, R. A.; STARK, R. E. 1995. Separation and identification of lime cutin monomers by high performance liquid chromatography and mass spectrometry. *Phytochem.*, 38, 1361-1369.

REBELLATO, L.; NEVES, E. G.; TEIXEIRA, W. G.; WOODS, W. I. 2008. Site formation process at Hatahara and their implications for understanding the archeology of the Central Amazon. VI World Archaeological Congress. Dublin Ireland. *Geoarchaeology and dark earths*. Dublin: WAC, 6, 1-10.

REGERT, M.; BLAND, H. A.; DUDD, S. N.; VAN BERGEN, P. F.; EVERSLED, R. P. 1998. Free and bound fatty acid oxidation products in archaeological ceramic vessels. *Proceedings of the Royal Society of London B*, 265, 2027-2032.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F. 1997. *Pedologia: base para a distinção de ambientes*. 2. Ed. Viçosa, MG: NEPUT. p 367.

RIEDERER, M.; MATZKE, K.; ZIEGLER, F.; KÖGEL-KNABNER, I. 1993. Occurrence, distribution and fate of the lipid plant biopolymers cutin and suberin in temperate forest soils. *Organic Geochemistry*, 20, 1063-1076.

ROSCOE, R. 2005. Dinâmica da matéria orgânica em solos de Cerrado. In.: *Congresso Brasileiro de ciências do solo*, 30, Recife. *Solos, sustentabilidade e qualidade ambiental*, Recife: Embrapa Solos: SBSC: UFRPe. 1CD-ROM.

Referências Bibliográficas

ROSCOE, R.; MERCANTE, F. M.; SALTON, J. C. 2006. Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares. 1ª Ed. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 304.

ROHR, J. A. 1967a. A exploração científica da aldeia pré-histórica da tapera. *Voices, Petrópolis*, 9, 807-811.

ROHR, J. A. 1967b. Os sítios arqueológicos de Alfredo Wagner, SC VI 13. Pesquisas -Série Antropologia, Instituto Anchieta, 17, 3-34.

ROOSEVELT, A. C. 1994. Amazonian Anthropology: strategy for a new synthesis. In *Amazonian indians from prehistory to the present: anthropological perspectives*. Tuscon: University of Arizona Press, 1-29.

ROTTLANDER, R. C. A.; SCHLICHTERLE, H. 1979. Food identification of samples from archeological sites. *Archaeopsysika*, 10, 260-267.

RUMPEL, C.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; BARDOUX, G.; LARGEAU, C.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; VALENTIN, C. 2007. Composition and reactivity of morphologically distinct charred materials left after slash-andburn practices in agricultural tropical soils. *Organic Geochemistry*, 38, 911-920.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. 1971. Lignins, occurrence, formation, structure and reactions; Wiley-Interscience: New York.

Referências Bibliográficas

SCHAEFER, C. E. G. R.; LIMA, H. N.; GILKES, R. J.; MELLO, J. W. V. 2004. Micromorphology and electron microprobe analysis of phosphorus and potassium forms of an Indian Black Earth (IBE) Anthrosol from Western Amazonia. *Australian Journal of Soil Research*, 42, 401-409.

SCHMID, E. -M.; SKJEMSNTAD, J. O.; GLSER, B.; KNICKER, H.; KOGEL-KNABNER, I. 2002. Detection of charred organic matter in soils from a Neolithic settlement in southern Bavaria, Germany. *Geoderma*, 107, 71-91.

SHAW, N. 1974. Lipid composition as a guide to the classification of bacteria. *Advances in Microbiology* 17, 63-108.

SHEDRINSKY, A.; WAMPLER, T. P.; INDICTOR, N.; BAER, N. S. 1989. Application of analytical pyrolysis to problems in art and archaeology: a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 15, 293-412.

SHIFFER, M. B. 1987. Formation processes of the archaeological records. Edited by Michael B. Shiffer, first edition, University of Arizona Press, Arizona, p 28.

SHILLITO, L. M.; BULL, I. D.; MATTHEWS, W.; ALMOND, M. J.; WILLIAMS, J. M.; EVERSHED, R. P. 2011. Biomolecular and micromorphological analysis of suspected faecal deposits ant Neolithic Catalhoyuk, Turkey. *Journal of Archeological Science*, 38, 1869-1877.

SHIMADA, M.; FUKUZAKA, T.; HIGUCHI, T. 1971. Ester linkages of *p*coumaricacid in bamboo and grass lignins. *Tappi* 54, 72-78.

Referências Bibliográficas

SIMONETI, B. R. T. 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.*, 17, 129–162.

SIX, J.; CONANT, R. T.; PAUL, E. A.; PAUSTIAN, K. 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil*, 241, 155–176.

SMITH, N. J. H. 1980. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. *Ann. Assoc. Am. Geogr.* 70, 553-566.

SOMBROEK, W. G. 1966. Amazon soils: a reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon Region. Wageningen: Centre for Agriculture Publications and Documentations. p. 292.

SOMBROEK, W.; RUIVO, M. L.; FEARNSIDE, P.M.; GLASER, B.; LEHAMANN J. 2003. ‘Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks’, in J. Lehmann, D.C. Kern, B. Glaser and W.I. Woods (eds.), *Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management*, (pp. 125–139) Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; MACEDO, J. L. V.; BLUM, W. E. H.; ZECH, W. 2007 Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and Soil* . 291, 279 – 291.

STERNBERG, H. O’R. 1998. A água e o homem na várzea do Careiro. 2 ed. Museu Paraense Emilio Goeldi, Belém, p. 330.

Referências Bibliográficas

STEVENSON, F. J. 1994. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley: New York.

STOTT, A. W.; EVERSLED, R. P. 1996. δ^{13} Analysis of cholesterol preserved in archeological bones and teeth. Analytical Chemistry, 68, 4402-4408.

STOTT, A. W.; EVERSLED, R. P.; JIM, S.; JONES, V.; ROGERS, J. M.; TUROSS, N.; AMBROSE, S. 1999. Cholesterol as a New Source of Palaeodietary information: Experimental Approaches and Archaeological Applications. Journal of Archaeological Science, 26, 705-716.

SUBBIAH, M. T. R.; TYLER, N. E.; BUSCABLIA, M. D.; MARIA, L. 1976. Estimation of bile acid excretion in man: comparison of isotopic turnover and fecal excretion methods J. Lipid Res. 17, 78-84.

SVOBODA, J. A.; THOMPSON, M. J., 1985. Steroids. in Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology, (Edited by Kerkut G. A. and Gilbert L. I), Pergamon Press. Oxford, 10, 137-175.

TAREQ, S. M.; TANAKA, N.; OHTA, K. 2004. Biomarker signature in tropical peat: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implication for reconstructing paleoenvironment. Science of the Total Environment, 324, 91-103.

TAREQ, S. M.; HANDA, N.; TANOUE, E. 2006. A lignin phenol proxy record of mid Holocene paleovegetation changes at Lake DaBuSu, northeast China. Journal of Geochemical Exploration, 88, 445-449.

Referências Bibliográficas

TAREQ, S. M.; KITAGAWA, H.; OHTA, K. 2011. Lignin biomarker and isotopic records of paleovegetation and climate changes from Lake Erhai, southwest China, since 18.5 ka BP. *Quaternary International*, 229, 47-56.

TAYLOR, J.; PARKERS, R. J. 1983. The cellular fatty acids of the sulphate-reducing bacteria *Desulfobacter* sp., *Desulfobulbus* sp. and *Desulfovibrio desulfuricans*. *Journal of General Microbiology* 129, 3303–3309.

TEGELAAR, E. W.; de LEEUW, J. W.; DERENNE, S.; LARGEAU, C. 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 53, 3103-3106.

TEIXEIRA, W. G.; MARTINS, G. C. 2003. Estabilidade de agregados como indicador da qualidade física do solo em Terra Preta do Índio. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Ribeirão Preto, SBCS.

TEIXEIRA, W. G.; MACEDO, R. S.; MARTINS, G. C.; ARRUDA, W. C. 2006. A digital soil data base of the region near the Solimões river between the cities of Coari and Manaus – Brazilian Amazon. 2nd Global Workshop on Digital Soil Mapping: Program and Full Papers - DSM for regions and countries with sparse spatial data infrastructure, Rio de Janeiro, Embrapa Solos.

TEIXEIRA, W. G. 2008. Terra Preta de Índio: fatos e mitos dos solos antrópicos da Amazônia. Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e nutrição de plantas, Londrina, Embrapa Soja: SBCS: IAPAR: UEL.

Referências Bibliográficas

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. 2° edição Springer-Verlag, p 699.

TYAGI, P.; EDWAEDS, D. R.; COYNE, M. S. 2008. Use of sterol and bile acid biomarkers to identify domesticated animal sources of fecal pollution. *Water Air Soil Pollut.* 187, 263-274.

TÓTOLA, M. R.; CHAER, G. M. 2002. Microrganismos e processos microbiológicos como indicadores da qualidade dos solos. In: ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M., eds. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2., 195-276.

ULERY, A. L.; GRAHAN, R. C.; BOWEN, L. H. 1996. Forest fire effects on phyllosilicates in California. *Soil Science Society of America Journal*, 60, 309-315.

van BERGEN, P. F.; BULL, I. D.; POULTON, P. R.; EVERSLED, R. P. 1997. Chemical and morphological changes in archeological seeds and fruits during preservation by desiccation. *Organic Geochemistry*, 26, 117-135.

van BERGEN, P. F.; NOTT, C. J.; BULL, I. D.; POULTON, P. R.; EVERSLED, R. P. 1998. Organic geochemical studies of soil from the Rothamsted classical experiments- IV. Preliminary results from a study of the effect of soil pH on organic matter decay. *Organic Geochemistry*, 29, 1779-1795.

VESTAL, J. R.; WHITE, D. C. 1989. Lipid Analysis in Microbial Ecology – Quantitative Approaches to the Study of Microbial Communities. *Bioscience*, 39, 535-541.

Referências Bibliográficas

VOET, D.; VOET, J.G. 1995. Biochemistry, 2nd edition, Wiley, New York, p. 1361.

VOLKMAN, J. K.; JOHNS, R. B.; GILLAN, F. T.; PERRY, G. J.; BAVOR Jr., H. J. 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment. I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1133–1143.

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

WAKEHAM, S. G.; BEIER, J. A. 1991. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate organic matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, 38, 943–968.

WAKEHAM, S. G. 1999. Monocarboxylic, dicarboxylic and hydroxy acids released by sequential treatments of suspended particles and sediments of the Black Sea. *Organic Geochemistry*, 30, 1059-1074.

WALTON, T. J. 1990. Wax, cutin and suberin. In: HARWOOD, J.L. e BOWYER, J.R., eds. *Biochemistry methods in plant*. San Diego, Academic Press, 4, 105-158.

WITHERS, S.; LU, F.; KIM, H.; ZHU, Y.; RALPH, J.; WILKERSON, C. 2012. Identification of Grass-specific Enzyme that Acylates Monolignols with *p*-Coumarate. *Journal of Biological Chemistry*, 287, 8347-8355.

Referências Bibliográficas

WOESE, C. R.; KANDLER, O.; WHEELIS, M. L. 1990. Proceedings of the Natural Academic Science, 87, 4576-4579.

WOODS, W. I.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; STEINER, C.; WINKLERPRINS, A. M. G. A.; REBELLATO, L. (Eds.), 2009. Amazonian Dark Earths: Wim Sombroeks Vision. Springer, Berlin.