



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
MESTRADO

JOSÉ MOACIR DE CARVALHO ARAÚJO JÚNIOR

**BIOGEOQUÍMICA DE SOLOS DE MANGUEZAL DO RIO JAGUARIBE (BRASIL -
CE) EM RESPOSTA A BIOTURBAÇÃO POR CARANGUEJOS**

FORTALEZA

2010

JOSÉ MOACIR DE CARVALHO ARAÚJO JÚNIOR

BIOGEOQUÍMICA DE SOLOS DE MANGUEZAL DO RIO JAGUARIBE (CE - BRASIL)
EM RESPOSTA A BIOTURBAÇÃO POR CARANGUEJOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Área de concentração: Ecologia e Recursos Naturais

Linha de Pesquisa: Ecologia aquática e biogeoquímica

Projeto da Linha de Pesquisa: Contaminação e degradação ambiental

Orientador: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira

FORTALEZA

2010

A687b Araújo Júnior, José Moacir de Carvalho
Biogeoquímica de solos de manguezal do Rio Jaguaribe (Brasil – CE)
em resposta a bioturbação por caranguejos José Moacir de Carvalho Araújo
Júnior. -- Fortaleza, 2010.
89 f. ; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira
Área de concentração: Ecologia e Recursos Naturais
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
Ciências, Depto. de Biologia, Programa de Pós-Graduação em Ecologia e
Recursos Naturais, Fortaleza, 2010.

1. Biogeoquímica do ferro. 2. Caranguejo. I. Ferreira, Tiago Osório
(Orient.). II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação
em Ecologia e Recursos Naturais. III. Título.

CDD 577

JOSÉ MOACIR DE CARVALHO ARAÚJO JÚNIOR

BIOGEOQUÍMICA DE SOLOS DE MANGUEZAL DO RIO JAGUARIBE (CE - BRASIL) EM RESPOSTA A BIOTURBAÇÃO POR CARANGUEJOS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Avaliado em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira (ORIENTADOR)

Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. José Roberto Feitosa Silva

Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Clemente Coelho Júnior

Universidade de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Como minha memória não é muito boa gostaria de começar agradecendo a todos que, de alguma forma, da mais simples as mais essenciais, participaram da elaboração deste trabalho e por algum motivo não foram citadas diretamente abaixo.

Além desta agradeço de forma muito especial:

Ao Prof^o. Tiago Osório Ferreira por aceitar me orientar, mesmo com todos os acidentes e imprevistos ocorridos ao longo do projeto. Pela receptividade, amizade e, principalmente a compreensão e o incentivo a continuar neste trabalho até o fim.

Aos professores que participaram da Banca examinadora pelas sugestões e contribuições no meu trabalho. Em especial o prof. José Roberto Feitosa Lima, pela paciência e modo tão atencioso de me atender e ensinar o pouco que sei sobre caranguejos.

A FUNCAP – Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudos concedida.

Aos colegas do “mangrupo” Camila, Gabriel e, especialmente, a Gislaine, que por muitas vezes foi minha orientadora dentro do laboratório, além de uma grande amiga, tanto para escutar meus desabafos, incentivar quando eu estava cansado e pelas inúmeras horas de descontração durante os dias de trabalho pesado.

Ao Ronaldo (meu “mateiro” do mangue do Aracati) e toda sua família pela ajuda essencial a conclusão deste trabalho e pela simpática constante em nos receber em sua casa.

Aos demais amigos e colegas da UFC (Kézia, Caiena, Leo, Daniel, Girão, Marron, Liliane, entre outros), UECE (Deisom, Ivo, Anna Patricya, Argeu, e outros) e CEFET (aqui são muitos, mas em especial aos professores Rinaldo, Bemvindo e Glória) que me auxiliaram nas diversas fases do projeto, de forma direto ou indireta.

Aos colegas guerreiros da primeira turma do curso de Ecologia e Recursos Naturais, em especial ao prestativo amigo e colega Francysregis pelos ensinamentos do louco mundo da estatística ecológica. Obrigado também a sua esposa Juliana que gentilmente me tolerou até altas horas em sua residência.

Aos meus colegas e amigos da SEMAM (Mansour, Alexandre, Erica, André, Lucas, Edilsom, Dourival, Sâmia, Sérgio, Pedro, Pontes, Petrônio, Alana e tantos outros) pela amizade e companheirismo oferecidos. Em especial a minha eterna amiga, chefe e exemplo vivo de conhecimento e ética, Maria Ester Esmeraldo, tanto por me mostrar o profissional que eu um dia quero ser, quanto pela amizade sincera e verdadeira que me foi tão essencial ao

longo desse mestrado. Pelos inúmeros ensinamentos transmitidos, tornando-se especial em minha vida tão “tribuzaneada” (mesmo me dando “10 tiros” e me chamando de “marginal”).

Aos incontáveis amigos que a vida me deu, e em especial aos meu “irmão e irmãs do coração e por opção” Claver Giovanni, Marlo Eddy, Júnior (Bakura), Marcela, Natália, Heraldo, Elivânia e aos compadres Tiago e Alana, que marcaram e estiveram em minha vida, sem vocês nada teria graça...

Ao meu afilhado Matheus, obrigado por sempre me fazer sorrir e me fazer ver que as melhores coisas da vida não custam nada e estão nas coisas e atos mais simples.

A minha família adotiva, meus cunhados Lili e Berg, meus sogros Ivan e Beta, ao Sr. Micias, a Dona Cláudia e ao Lucas (Padawan), pela acolhida sempre alegre em sua casa, pelas brincadeiras e conversas que me ajudavam a desestressar, a amizade ofertada e palavras de apoio.

Aos meus parentes, incluindo aqui tios, tias, primos, primas e tantos outros que me ajudaram de diversas formas e, em especial, a Tia Lidu, tio Tico, Marcos Leandro e a Monalisa por me propiciarem diversos momentos felizes e inesquecíveis antes e durante o mestrado.

Aos meus Avós paternos e avô materno já falecidos e em destaque à minha vó Raimunda pelo amor imensurável a mim oferecido. Dedico esse trabalho a senhora vó!

E mais do que especialmente a três pessoas. Primeiramente aos meus pais Moacir e Luzia pelo apoio e amor incondicional, por não me deixar cair, por sempre me ensinar os caminhos corretos e por me ajudar de todas as maneiras possíveis e imagináveis a concluir este trabalho.

E em segundo, e talvez a quem mais devo agradecimentos, a minha companheira, amiga, amada e confidente Alessandra por todo apoio, dedicação e ajuda nas minhas coletas e na redação deste trabalho. Pelo incentivo e apoio que eu sempre necessitava e ela tão prontamente me oferecia. Sem ela este trabalho não teria passado de uma idéia e minha vida não teria nenhum sentido.

A Deus e ao mestre Jesus, acima de tudo.

Meus sinceros agradecimentos.

“Tive meus tropeços, dei meus saltos, fiz o meu melhor e agora estou aqui...”

**“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”**
(Chico Xavier)

RESUMO

Os manguezais são ecossistemas costeiros tropicais com elevada biodiversidade, composta por árvores e arbustos com grande tolerância as águas salgadas ou salobras e por animais típicos dessas regiões. Dentre os representantes da fauna, os caranguejos destacam-se tanto por seu grande número de espécies quanto por sua importância ecológica e econômica. Esses crustáceos apresentam elevada densidade populacional e alta atividade de mobilização do solo, principalmente devido ao processo de formação de tocas, as quais proporcionam a oxigenação e drenagem do solo, alterando a dinâmica dos minerais no perfil vertical do mesmo. Da mesma forma, alterações temporais e variações sazonais acentuadas do regime de chuva, como ocorrem na região do semi-árido brasileiro, podem ocasionar oxidação da pirita devido a substituição de parte da água no solo por gás oxigênio durante a estação seca, com conseqüente aumento da liberação das frações de ferro a ela associada. Neste trabalho foi realizada a análise dos padrões físico-químicos e das concentrações de ferro ativo e ferro pirítico em solos de manguezais sob ação do caranguejo Uçá (*Ucides cordatus*), comparando os valores encontrados entre os períodos chuvoso e seco, assim como entre esta área com uma outra com atividade da espécie de caranguejo *Uca maracoani*. Foram encontradas significativas variações nas formas geoquímicas do Fe nos solos da área com *U. cordatus* entre as estações seca e chuvosa, assim como quando comparada com a área com *U. maracoani*. Os resultados encontrados demonstram os efeitos distintos da variação sazonal e de caranguejos sobre a biogeoquímica do Ferro em manguezais do semi-árido brasileiro, ressaltando a necessidade de mais estudos nessas áreas afim de poder realizar futuramente comparações.

Palavras-chave: Biogeoquímica do Ferro. Caranguejos. *Ucides cordatus*. *Uca maracoani*.
Variação sazonal.

ABSTRACT

Mangroves are tropical coastal ecosystems with high biodiversity, consisting of trees and shrubs with high tolerance to salt, and animals typically residents of those regions. Among these, crabs demonstrate a great ecological and economic importance. These crustaceans have a high population density and high activity of soil mobilization, mainly due to the formation of burrows, which provide oxygenation and soil drainage, changing the dynamics of minerals in the vertical profile. Likewise, climate changes and seasonal marked variations of rainfall regime, as occurring in the semi-arid areas, can cause oxidation of pyrite due to replacement of the water in the soil for oxygen gas during the dry season, with a consequent increase in release fraction of iron associated with it. In our study, the analysis of physical-chemical standards and concentrations of active iron and pyritic iron in soils under the action of mangrove crab (*Ucides cordatus*), comparing the values found between the rainy and dry seasons, and between this area with another area under the activity of the crab specie *Uca maracoani*. We found significant variations in the geochemical forms of Fe in soils of the area with *U. cordatus* between the dry and rainy seasons, as well when it was compared to the area with *U. maracoani*. The results demonstrate the distinct effects of seasonal variation and representatives of the fauna on the biogeochemistry of iron in the mangroves of the semi-arid region, highlighting the need for further studies in these areas in order to make future comparisons.

Keywords: Iron biogeochemistry. Crabs. *Ucides cordatus*. *Uca maracoani*. Seasonal variation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Manguezais	14
2.2 Solos de manguezal	15
2.3 Processos redox em solos de manguezais	17
2.4 Efeitos da atividade de caranguejos sobre a disponibilidade de metais do solo	18
2.5 Efeitos das variações sazonais na geoquímica de metais do solo	20
REFERÊNCIAS.....	22
3 EFEITOS DA ATIVIDADE DE CARANGUEJOS UÇÁ (<i>UCIDES CORDATUS</i>) E UCA (<i>UCA MARACOANI</i>) SOBRE A BIOGEOQUÍMICA DO FERRO EM SOLOS DO MANGUEZAL DO RIO JAGUARIBE – ARACATI–CE	30
RESUMO	30
ABSTRACT	31
3.1 Introdução	32
3.2 Material e Métodos	33
3.2.1 Área de estudo	33
3.2.2 Etapas de campo	35
3.2.2.1 Amostragem da Área	35
3.2.2.2 Contagem e medição da profundidade das tocas	36
3.2.2.3 Amostragem dos solos de manguezal	36
3.2.2.4 Medição das variáveis físico-químicas	36
3.2.3 Procedimentos Analíticos	37
3.2.3.1 Procedimentos Analíticos Gerais	37
3.2.3.2 Extração Sequencial de Ferro	37
3.2.3.3 Granulometria	39
3.2.3.4 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Enxofre Total	40
3.2.3.5 Salinidade, Cloretos e Sulfatos	40
3.2.4 Estatística	41
3.3 Resultados	42
3.3.1 Contagem e medição da profundidade das tocas	42
3.3.2 Variáveis físico-químicas pH e Eh	42
3.3.3 Comportamento e distribuição vertical do Fe reativo, pirítico e grau de piritização (DOP)	43
3.3.4 Granulometria	48
3.3.5 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Enxofre Total	49
3.3.6 Salinidade, Cloretos e Sulfatos	50
3.5 Discussão	51

3.6 Conclusão	55
REFERÊNCIAS	56
4 VARIAÇÃO SAZONAL NA BIOGEOQUÍMICA DO FERRO EM SOLOS DE MANGUEZAL SOB ATIVIDADE DE CARANGUEJOS UÇÁ (<i>UCIDES CORDATUS</i>) NO MANGUEZAL DO RIO JAGUARIBE, CEARÁ, BRASIL	60
RESUMO	60
ABSTRACT	61
4.1 Introdução	62
4.2 Material e Métodos	64
4.2.1 Descrição da área de estudo	64
4.2.2 Precipitação	65
4.2.3 Etapas de Campo	67
4.2.3.1 Contagem de tocas	67
4.2.3.2 Amostragem dos solos de manguezal	67
4.2.3.3 Medição de variáveis físico-químicas	67
4.2.4 Procedimentos Analíticos	68
4.2.4.1 Procedimentos analíticos gerais	68
4.2.4.2 Extração Sequencial de Ferro	68
4.2.4.3 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Enxofre Total	70
4.2.4.4 Salinidade, e relação Sulfato/Cloreto	70
4.2.5 Estatística	71
4.3 Resultados	72
4.3.1 Contagem de tocas	72
4.3.2 Variáveis físico-químicas pH e Eh	72
4.3.3 Comportamento e distribuição vertical das frações e Fe e grau de piritização (DOP).	73
4.3.4 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Enxofre Total	76
4.3.5 Salinidade, e relação Sulfato/Cloreto	78
4.5 Discussão	79
4.6 Conclusão	83
REFERÊNCIAS	84
5 CONCLUSÕES	89

1 INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas costeiros tropicais com elevada biodiversidade, composta por árvores e arbustos com grande tolerância a águas salgadas ou salobras e por animais característicos dessas regiões, os quais constituem fonte de alimento importante para as populações ribeirinhas (WALTERS *et al.*, 2008). A riqueza biológica dos ecossistemas de mangues faz com que essas áreas desempenhem uma função ecológica fundamental, servindo como “berçários” naturais, tanto para espécies residentes quanto para outras temporárias que os utilizam durante, pelo menos, uma fase do ciclo de vida. As florestas de mangue, além disso, desempenham diversas outras funções indispensáveis para o ecossistema, como a estabilização da geomorfologia costeira, manutenção de amplos recursos pesqueiros, produção e exportação de nutrientes para o mar e por constituírem local de reprodução para diversas espécies (HOGARTH, 2007).

Os caranguejos destacam-se tanto por seu grande número de espécies quanto por sua importância ecológica e econômica nos manguezais. Segundo Schaeffer-Novelli (1995), dentre as espécies bentônicas que vivem nos manguezais, os crustáceos são o grupo animal mais abundante, podendo ser encontrado em regiões diversificadas desses ambientes, como bancos de areias, próximo aos corpos d’água, em franjas de mangue, associados a raízes de plantas, locais de água salobra ou em superfície sombreada ou ensolarada. Além disso, constituem uma fonte de alimento para outros animais, como mamíferos, aves, peixes, outros caranguejos e as populações humanas litorâneas.

As formas escavadoras de epifauna proporcionam a oxigenação e drenagem do solo, uma vez que ao cavarem as tocas trazem uma enorme quantidade de sedimentos das profundidades para a superfície, alterando a dinâmica dos minerais no perfil vertical do solo, além de permitir a maior difusão do oxigênio nessas camadas subsuperficiais (CANNICCI *et al.*, 2008).

Os levantamentos mundiais sobre metais mostram claramente que o homem tornou-se o mais importante fator de alteração na ciclagem biogeoquímica de tais elementos. A biodisponibilidade dos metais consiste na forma que aquele metal pode ser utilizado pelos seres vivos, não se relacionando diretamente com o conteúdo total, mas com a forma em que estes se encontram interagindo com os diferentes componentes que constituem o solo (forma solúvel, trocável, fixada pelos minerais do solo, precipitado com outros componentes, na biomassa e complexada com a matéria orgânica). Dessa forma, o estudo da ciclagem dos

elementos traço no solo exige o conhecimento das suas principais formas, combinação e prováveis transformações no ambiente (CIDU; BIDDAU, 2007).

Os solos possuem características específicas que os distinguem dos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), servindo não apenas como um dreno para contaminantes, mas também como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (OTERO *et al.*, 2006).

A extração seqüencial consiste em um dos métodos mais indicados para avaliar detalhadamente a especiação do ferro e outros metais em solos e sedimentos e baseia-se na dissolução seletiva das frações dos solos ou sedimentos, nas quais se encontram as diferentes formas dos metais, com sua conseqüente liberação em diferentes frações que compõem o sedimento. Esse método também permite analisar a forma química de origem, o modo de ocorrência, as disponibilidades física, química e biológica, a mobilização e o transporte de metais em sedimentos (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Em condições anóxicas, como a dos solos de manguezais, a maioria dos sulfetos metálicos é pouco solúvel e estável (KRAUSKOPF, 1956), sendo a pirita considerada o produto final da redução dos sulfatos (HOWARTH, 1984). As formas mais estáveis dos metais bivalentes em solos de meios estuarinos devem ser os sulfetos insolúveis (CdS, HgS, NiS, CuS, ZnS, PbS) devido às condições anóxicas presentes nesses solos (MUCHA; VASCONCELOS; BORDALO, 2005).

Alterações temporais e variações sazonais acentuadas do regime de chuva como ocorrem na região do semi-árido brasileiro, podem ocasionar oxidação da pirita devido à substituição de parte da água no solo por gás oxigênio durante a estação seca, com conseqüente aumento da liberação dos metais associados, aumentando desta maneira sua disponibilidade (MORSE, 1994).

Diversos estudos constataam a presença de metais nas águas (GUHATHAKURTA; KAVIRAJ, 2000; TROTT; ALONGI, 2000) e na flora (AGORAMOORTHY; CHEN; HSU, 2007; MACFARLANE; BURCHETT, 2002) dos ambientes de manguezais. Entretanto, ainda são poucos os estudos dos solos de manguezais e sua relação com esses metais. Em relação ao ferro em suas diferentes formas alguns trabalhos têm sido desenvolvidos principalmente em regiões de clima tropical úmido (FERREIRA *et al.*, 2007a, 2007c), mas trabalhos avaliando as concentrações ferro em estuários do nordeste brasileiro são ainda escassos.

Dessa forma, a necessidade de estudos que comprovem os efeitos da variação sazonal e de representantes da fauna sobre a biogeoquímica do Ferro, demonstra a importância deste trabalho e permitem elaborar as hipóteses:

- a) As concentrações das diferentes formas geoquímicas do Fe nos solos de mangue da Bacia do rio Jaguaribe (CE) variam entre a ação de escavação e mobilização de sedimentos dos caranguejos Uçá (*Ucides cordatus*) e do caranguejo violinista (*Uca maracoani*).

- b) A disponibilidade e concentrações das diferentes formas geoquímicas do Fe nos solos de mangue da Bacia do rio Jaguaribe (CE) variam sazonalmente entre as estações seca e chuvosa do semi-árido, aumentando durante a estação seca devido a maior substituição da água no solo por gás oxigênio;

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Manguezais

Os manguezais são ecossistemas tipicamente tropicais e encontram-se em quatro continentes e seis regiões geográficas do planeta. Localizam-se entre os níveis mais altos e mais baixos das marés, funcionando como áreas de transição entre ambientes terrestre, marinho e de água doce (MARIUS; LUCAS, 1991; SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

As regiões de maior ocorrência de ecossistemas manguezais são a América Central, o Caribe, a Índia, a Península da Indochina, o Brasil e a Austrália. No Brasil, os manguezais ocupam uma fração significativa do litoral, estando presente em aproximadamente 92% da linha de costa (± 6.800 km) entre o extremo norte no Oiapoque, no Estado do Amapá, até seu limite sul no município de Laguna em Santa Catarina ($28^{\circ}30'$ latitude Sul) (JABLONSKI; FILET, 2008; RAMOS E SILVA; SILVA; OLIVEIRA, 2006).

Baran e Hambrey (1999) definem os manguezais como ecossistemas costeiros da zona intertropical do planeta que costumam se desenvolver entre a terra e a água e entre a água doce e a água salgada. São compostos por animais, árvores e arbustos que crescem em zona costeira protegida, planícies e praias lodosas, desembocaduras de rios, e pertencem a famílias de espécies com grande tolerância a águas salgadas ou salobras.

Segundo Walsh (1974, *apud* FERREIRA, 2002) a ocorrência dos manguezais está associada a cinco condicionantes: 1) temperaturas tropicais, com média superior a 20°C nos meses mais frios; 2) substratos aluviais, com predominância de matéria orgânica e materiais finos como silte e argila; 3) áreas de baixa energia, caracterizadas por depósito de elementos no ambiente e pela ausência de ventos ou marés fortes; 4) presença de água salgada; 5) grande amplitude de maré associada a reduzida declividade do terreno, o que permite a colonização por espécies de mangue adaptada às altas taxas de salinidade desses ambientes.

Os manguezais desempenham papel ecológico importante na conservação da biodiversidade e de solos, mitigando a força erosiva dos rios e dos movimentos marinhos bem como a das tempestades e dos ventos. Constituem locais de reprodução de diversas espécies de água doce e salgada; possuem espécies vegetais e animais típicos, como as plantas dos gêneros *Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia* (WALTERS *et al.*, 2008). Esses ambientes também realizam o papel de produtor e exportador de nutrientes para o mar, sobretudo pelos movimentos das marés, além de constituírem um dos principais responsáveis pela estabilidade

da geomorfologia costeira e na manutenção de amplos recursos pesqueiros (KRAUSS *et al.*, 2008; KRISTENSEN *et al.*, 2000).

Os manguezais possuem também grande importância social e econômica, pois fornecem algumas das principais fontes de alimento e subsistência para populações humanas ribeirinhas. Hogarth (2007) descreve a utilização destes ambientes desde a época Pré-Colombiana para diversas atividades como extração de corantes, fibras, resinas, madeira e proteínas de origem animal. Estas características do manguezal classificam-no como ecossistema de grande valor ecológico e ambiental, sendo considerados como áreas de preservação permanente pela legislação brasileira, em específico a Lei Federal N.º 4771/65 que institui o Código Florestal (BRASIL, 1965).

Apesar dos esforços para sua conservação, os manguezais encontram-se permanentemente ameaçados por diversas atividades humanas. Os principais fatores geradores de impactos sobre os manguezais incluem a poluição por efluentes e outros compostos, a barragem de rios, a construção de estradas nestes locais, a agropecuária, principalmente pela aqüicultura e carcinicultura, e a urbanização, que resultam em pressões sobre o balanço de sedimentos e águas em estuários, fluxo de nutrientes e poluentes. Os efeitos sobre o ambiente costeiro se dão pela erosão e sedimentação, eutrofização e mudanças nas cadeias alimentares e na estrutura de comunidades (PRIMAVERA, 2006).

2.2 Solos de manguezal

A definição e classificação dos solos de manguezais é diversificada e elemento de discussão na comunidade científica. Muitos trabalhos apresentam o termo “solos indiscriminados de mangue”, os quais são solos desenvolvidos a partir de sedimentos marinhos e fluviais com presença de matéria orgânica e que ocorrem em regiões de topografia plana na faixa costeira sob a influência constante do mar (EMBRAPA, 1978; LIMA; COSTA 1975; SILVA; MATTOS, 1999). Segundo Fitzpatrick *et al.*, (1999), os solos de manguezais podem ser denominados como potenciais solos ácidos sulfatados (PSAS), ou seja, solos característicos de ambientes costeiros. Lepsch *et al.* (1998), em trabalho realizado no Vale do Ribeira (SP), consideraram que os solos de manguezais, devido ao fato de estarem situados em áreas de difícil penetração, constituem-se em sua maior parte como Gleissolos tiomórficos e Gleissolos sálicos segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos da Embrapa (EMBRAPA, 1999). Por outro lado, a classificação do solo do manguezal do rio Irirí (SP)

feito por Prada-Gamero, Vidal-Torrado e Ferreira (2004) considerou-o como Organossolo tiomórfico e Gleysolo tiomórfico devido a sua posição fisiográfica. Da mesma forma, Ferreira (2002), encontrou solos do tipo Organossolo tiomórfico e Gleysolo tiomórfico no manguezal do Rio Crumahú (Guarujá-SP). De uma forma geral, todas as classes de solos que ocorrem em áreas de manguezais estão associadas à influência marcante da água, podendo ocorrer uma grande variação de classificações, dentre elas: Areias Quartzosas Marinhas e Podzóis hidromórficos (em terraços arenosos), solos hidromórficos, solos Gley, Orgânicos com tiomorfismo e solos Aluviais, principalmente da era Cenozóica (LANI, 1998).

Outro ponto de discussão importante e de divergência comum no meio científico de modo geral, e até mesmo entre pedólogos, consiste na correta designação do substrato onde se desenvolve a vegetação de mangue. Muitos são os autores que se referem ao substrato de ambientes estuarinos como sedimentos (CORREDOR; MORREL, 1994; MACKEY; MACKAY, 1996; MADUREIRA; VALE; SIMÕES GONÇALVES, 1997; CLARK *et al.*, 1998). Entretanto, em trabalho mais recente, Ferreira *et al.* (2007c) demonstraram que o substrato dos manguezais sofrem os processos pedogênicos de adição, translocação e transformação, devendo, assim, ser classificados como solo e não como sedimento.

Os solos de manguezais são originados de sedimentos marinhos e fluviais fracamente consolidados e semi-fluídos, podendo ter vários metros de profundidade e geralmente se localizam em regiões de topografia plana na faixa costeira. A decomposição da serapilheira nas regiões de manguezais associada à saturação da água explicam as cores variando entre o cinza e o preto dos solos (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999).

As principais propriedades dos solos de manguezais são a alta salinidade, a ampla variação nos valores de pH, CTC, teor de matéria orgânica, capacidade de retenção de água, potencial redox, nitrogênio e fósforo extraível (VALLHAY; LACERDA, 1980; MARIUS; LUCAS, 1991; CARDONA; BOTERO, 1998).

Também apresentam variada composição mineralógica, com predominância das frações mais finas (argila e silte), elevadas quantidades de matéria orgânica e sais solúveis em função do contato com o mar. Os minerais encontrados com maior frequência são a montmorilonita, caulinita, illita e clorita. (PRAKASA; SWAMY, 1987), mas também podem ser encontrados minerais como quartzo, halita e jarosita (MARIUS; LUCAS, 1991).

A inundações a que são frequentemente submetidos os solos de manguezais é dominada pelo fluxo e refluxo das marés, o que possibilita a entrada e deposição nestes ecossistemas de diversos materiais em suspensão, entre eles elementos contaminantes. A

presença constante de inundações também é responsável por importantes alterações físico-químicas nestes solos, como a queda do potencial redox, o aumento dos valores de pH, mudanças no equilíbrio de minerais e na dinâmica de elementos como o ferro e o enxofre (PONNAMPERUMA, 1972).

2.3 Processos redox em solos de manguezais

A inundação periódica dos solos de manguezais resulta na sua saturação hídrica tanto em superfície quanto em profundidade, ocasionando mudanças importantes como a diminuição ou desaparecimento do oxigênio dissolvido (GREENWOOD, 1961). Esse fato, associado às elevadas concentrações de matéria orgânica nos solos e a intensa sedimentação de partículas finas provocam o rápido consumo do oxigênio presente nas águas desses ambientes. Como consequência desta redução do oxigênio dissolvido observa-se a morte ou indução do estado de dormência dos microrganismos aeróbicos presentes no solo.

Em substituição ao oxigênio, os microrganismos passam a usar outros oxidantes presentes no solo, os quais são utilizados sequencialmente na seguinte ordem: nitratos, óxidos e hidróxidos de Manganês, óxidos e hidróxidos de Ferro, sulfato e CO_2 (PONNAMPERUMA, 1972). Quando a oxidação ocorre em condições anaeróbicas o NO_3^- atua como receptor de elétrons e o produto final podem ser tanto o S elementar como também o sulfato (SOUZA-SILVA, 2005). O sulfato é então reduzido a sulfeto, uma vez que o NO_3^- e as formas mais biodisponíveis de Mn^{4+} e Fe^{3+} são esgotadas ou se fazem muito escassas.

Durante este processo, denominado de redução bacteriana do sulfato (RBS) a maior parte do sulfeto gerado irá se precipitar sob a forma de sulfetos de ferro, podendo ocorrer a formação de minerais pouco estáveis, como a greigita (Fe_3S_4) e a mackinawita (FeS), constituintes da fração AVS (sulfetos voláteis em meios ácidos), ou então, a síntese da pirita (FeS_2) considerada como o produto final, e mais estável, do processo RBS (HOWARTH, 1979; BREEMEN; BUURMAN, 1998). Na ausência de ferro livre, o sulfeto gerado pode ainda se difundir para camadas superficiais e ser re-oxidado a sulfato, através de uma cadeia química e biológica complexa envolvendo elementos que atuem como receptores de elétrons (O_2 , Mn^{4+} , NO_3^- , e Fe^{3+}) (SOUZA-SILVA, 2005).

Devido a RBS ser considerada como a forma de respiração bacteriana preponderante nos ecossistemas de manguezais, os compostos de ferro e enxofre são tidos

como de importância chave para os ciclos biogeoquímicos ativos nestes ambientes (MACKIN; SWIDER, 1989).

A geoquímica dos solos de mangue, além da ação da redução bacteriana do sulfato, é influenciada por outros fatores bióticos e abióticos, sofrendo variações em função da ação das marés, das diferentes estações climáticas e da atividade da fauna e da flora, podendo ser ora redutoras e ora oxidantes (FERREIRA, 2006).

2.4 Efeitos da atividade de caranguejos sobre a geoquímica do solo de manguezal

A fauna que habita os manguezais exerce significativa influência sobre as condições biogeoquímicas do solo. Atividades como a mobilização de partículas do solo, seja pela construção de canais e tocas (fenômeno conhecido como bioturbação) ou pela movimentação durante a busca por alimento e/ou reprodução, e a própria ingestão de sedimentos por esses animais têm um grande efeito sobre a biogeoquímica dos solos devido ao transporte de matéria orgânica não-decomposta para as camadas sub-superficiais e à transferência de compostos reduzidos para regiões oxidantes (FERREIRA *et. al.*, 2007b).

A bioturbação também afeta os padrões físico-químicos dos solos, uma vez que faz desaparecer a zonação vertical dos processos biogeoquímicos (ALLER; YINGST, 1985), ocasionando a formação de porções oxidadas e/ou microsítios oxidados dispostos em sub-superfície em função da disposição dos canais biológicos. Como consequência desse processo diversos elementos sensíveis às mudanças nas condições redutoras do meio (o ferro e o enxofre, por exemplo), ao serem oxidados ou reduzidos, têm sua dinâmica alterada como resultado da atividade biológica, podendo sofrer incrementos ou diminuições em suas concentrações na água intersticial (HINES *et al.*, 1984) e nas diversas frações da fase sólida.

Dentre as espécies da fauna estuarina, os caranguejos são os animais de maior destaque e importância. Nos estuários brasileiros a família Ocypodidae é considerada uma das mais representativas, possuindo três gêneros: *Ucides*, *Uca* e *Ocypode* (CRANE, 1975). O gênero *Uca* difere do *Ucides* por possuir orifício ventral piloso entre o terceiro e quarto par de pereiópodos, apresentar distância fronto-orbital e tamanho médio corporal e carapaça cerca de 30% menor (MELO, 1996).

Os caranguejos do gênero *Uca* Leach, 1814 apresentam atualmente noventa e sete espécies (ROSENBERG, 2001) e são caracterizados pelo forte dimorfismo sexual, com as fêmeas apresentando dois quelípos pequenos e simétricos, enquanto nos machos observa-se a

presença de um quelípodo mais desenvolvido, o qual pode representar até 50% do peso corporal do animal (BURGGREN; McMAHON, 1988). O comportamento de acenar com o quelípodo mais desenvolvido dos machos durante o ritual de acasalamento fez surgir inúmeras denominações para os caranguejos do gênero *Uca* sendo, no Brasil, mais populares os nomes: “uca”, “chama-maré”, “mão-no-olho”, “caranguejo violinista” ou “xié”. Possuem ampla dispersão geográfica, com representantes nas regiões tropicais, subtropicais e temperadas do mundo (CRANE, 1975).

Estes caranguejos são fisiologicamente adaptados a ambientes estuarinos, habitando ecossistemas de mangues e marismas com diferentes tipos de substrato e em distintas concentrações orgânicas, nos quais realizam duas atividades fundamentais: a alimentação e a construção de tocas, as quais modificam as características físico-químicas do solo (NIELSEN; KRISTENSEN; MACINTOSH, 2003; MOUTON; FELDER, 1996).

A alimentação ocorre durante o período de maré baixa e geralmente ao redor das tocas, consistindo na raspagem do substrato pelo menor quelípodo, onde ficam retidas porções de sedimento que contém partículas orgânicas e inorgânicas. Posteriormente estas porções são conduzidas às peças bucais. Desta forma, as frações minerais mais finas e material orgânico do sedimento são ingeridas e as frações mais grosseiras são devolvidas e distribuídas ao ambiente em forma de “bolas alimentares” (CARDOSO, 2007; COLPO, 2005).

A construção de tocas pelos caranguejos do gênero *Uca* tem finalidade de fornecer abrigo durante os períodos de maré alta, proteção contra predadores, inimigos e outros caranguejos, além de servir como sítio de acasalamento e local de incubação de ovos (CARDOSO, 2007). Todo material trazido do solo é carregado até uma pequena distância da toca e depois solto ou arremessado para longe. As tocas de *Uca* geralmente são simples, não ramificadas e pouco profundas (aproximadamente 40 cm), podendo ser individualizadas ou compartilhadas (LIM, 2006; KRISTENSEN, 2008).

O outro gênero de destaque da família dos ocipodídeos é o *Ucides*, no qual se destaca-se a espécie *Ucides cordatus* pela sua ampla distribuição e pelo número de estudos realizados. Os caranguejos Uçá (*Ucides cordatus*) são representantes típicos de manguezais do litoral Atlântico dos continentes americanos, sendo encontrados desde o sul da Flórida até o Estado de Santa Catarina no Brasil (COELHO; RAMOS, 1972). Esse crustáceo possui coloração dorsal verde-azulada e patas vermelhas e é conhecido popularmente como uca, caranguejo-verdadeiro ou uçaúna (OGAWA, 2003).

A alimentação do *U. cordatus* é obtida durante a maré baixa nas proximidades das tocas (NORDHAUS; WOLFF; DIELE, 2006; CASTILHO *et al.*, 2008). São animais onívoros (BRANCO, 1993), cuja dieta é constituída principalmente por folhas de mangue (61,2%), material vegetal não identificado e detritos (28,0%), raízes (4,9%), sedimento (3,3%), casca de árvores (2,5%) e material de origem animal, como crustáceos, poliquetos, insetos, bivalves e gastrópodes (0,1%) (NORDHAUS; WOLFF, 2007).

O caranguejo-uçá apresenta comportamento territorialista em relação a suas tocas, construindo galerias individuais que são intensamente protegidas por eles (GARCIA DE GERALDES; BONNELLI DE CALVENTI, 1983). As tocas servem como proteção contra predadores e contra a dessecação.

U. cordatus constrói tocas abaixo do mais alto nível de maré alta com uma profundidade variando de 20 cm até 2 metros, aspecto uniforme e relativamente retilíneo, e freqüentemente com múltiplas entradas, que se cobrem diariamente com a elevação de maré (BRIGHT; HOGUE, 1972), além de realizar a limpeza das galerias quando parcialmente inundadas (BRANCO, 1993; CASTILHO-WESTPHAL *et al.*, 2008).

Dessa forma, *U. cordatus* desempenha importante função na biogeoquímica dos manguezais, proporcionando a degradação de matéria orgânica através de sua alimentação e mobilizando sedimentos verticalmente nos solos através da retirada e mobilização de detritos de suas tocas (NORDHAUS; WOLFF; DIELE, 2006; NORDHAUS; WOLFF, 2007).

Kristensen *et al* (2008) descrevem os caranguejos como engenheiros alogênicos do ecossistema, por transformarem, deslocarem e utilizarem materiais bióticos e abióticos do ambiente. Esses organismos podem afetar as reações biogeoquímicas de uma área por alteração das condições físicas, pela redução dos recursos disponíveis para os microorganismos (ingestão de sedimentos e matéria orgânica), pela bioacumulação de partículas e pela formação de estruturas que alteram o perfil vertical do solo (construção de tocas). Este último processo tem grande importância no processo de redução de sulfato, pois aumenta a exposição do solo ao oxigênio atmosférico, provocando, assim, a oxidação do mesmo (PENHA-LOPES *et al*, 2009).

2.5 Efeitos das variações sazonais na geoquímica de metais do solo

As condições geoquímicas dos solos de mangue são submetidas a variações incessantes em função da amplitude das marés, das diferentes estações climáticas, da

influência sobre o aporte de matéria orgânica e sedimentos continentais pelas chuvas e da atividade da fauna e da flora, podendo ser redutoras ou oxidantes (MARCHAND *et al.*, 2006).

Diferentes processos ligados à degradação da matéria orgânica podem ocorrer nos solos de mangue de acordo com o tipo e a intensidade das alterações produzidas por estes fatores ambientais sobre as condições físico-químicas do meio (KRISTENSEN *et al.*, 2008). Em condições subóxicas, por exemplo, a redução dos óxidos e oxidróxidos de ferro podem sobrepor o processo de degradação da matéria orgânica nestes solos, aumentando as concentrações de Fe^{2+} na água intersticial e provocando a precipitação sob a forma de carbonatos, fosfatos e sulfetos, ou sofrer nova oxidação promovendo a síntese de ferrihidrita, lepidocrocita e goetita (CANFIELD *et al.*, 1993). Em condições óxicas, ao contrário, pode ocorrer a mineralização da matéria orgânica na presença do oxigênio com conseqüente oxidação das frações piríticas e diminuição do pH do solos (MACFARLANE; KOLLER; BLOMBERG, 2007).

No caso da sazonalidade, alguns estudos recentes têm evidenciado que fatores físicos como a temperatura, disponibilidade e qualidade de matéria orgânica e a distribuição e intensidade das chuvas tem efeito direto sobre o metabolismo dos solos destes ambientes e, conseqüentemente, sobre suas condições biogeoquímicas (KRISTENSEN *et al.*, 2000).

O estudo da biogeoquímica do ferro e enxofre associada à variação sazonal permite o conhecimento do comportamento de desses elementos nos solos, permitindo a identificação das condições necessárias à formação e estabilidade das espécies minerais que se encontram intimamente ligadas à gênese dos solos de mangue (ONOFRE *et al.*, 2007).

Sendo assim, o estudo do comportamento biogeoquímico das espécies de Fe e S em função da sazonalidade, profundidade, fisiografias e da atividade biológica (plantas e macrofauna) se mostra de grande valia, uma vez que permite a identificação das condições necessárias à formação e estabilidade das espécies minerais que se encontram intimamente ligadas a gênese dos solos de mangue.

REFERÊNCIAS

- AGORAMOORTHY, G.; CHEN, F.; HSU, M. J. Threat of heavy metal pollution in halophytic and mangrove plants of Tamil Nadu, India. **Environmental Pollution**. vol. 20, 2007.
- ALLER, R.C.; YINGST, J.Y. Effects of the marine deposit-feeders *heteromastus filiformis* (Polychaeta), *Macoma balthica* (Bivalvia), and *Telling texana* (Bivalvia) on averaged sedimentary solute transporte, reactions rates, and microbial distribution. **Journal of Marine Research**, New Haven, v. 43, p. 615-645, 1985.
- BARAN, E.; HAMBREY, J. Mangrove Conservation and Coastal Management in Southeast Asia: What Impact on Fishery Resources? **Marine Pollution Bulletin**. vol. 37, 1999.
- BRASIL. Código Florestal Brasileiro. Lei Federal N. 4.771 de 16 de Setembro de 1965. Diário Oficial da União. 1965.
- BRANCO, J. O. Aspectos bioecológicos do caranguejo *ucides cordatus* (linnaeus 1763) (Crustacea, Decapoda) do manguezal do Itacorubi, Santa Catarina, BR. **Arq. Biol. Tecnol.** 36 (1): 133-148, 1993.
- BREEMEN, N.V.; BUURMAN, P. **Soil formation**. Dordrecht: Kluwer, 1998. 376p.
- BRIGHT, D. B.; HOGUE, C. L. **A synopsis of the burrowing land crabs of the world and list of their arthropod symbionts and burrow associates**, Los Angeles – USA: Natural History Museum, n° 220, 1972.
- BURGGREN, W.W.; McMAHON, B.R. **Biology of the land crabs**. Cambridge University Press, New York. 1988.
- CANFIELD, D.E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J.W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.57, p.3867-3883, 1993.
- CANNICCI, S.; BURROWS, D.; FRATINI, S.; SMITH III, T.J.; OFFENBERG, J.; DAHDOUH-GUEBAS, F. Faunal impact on vegetation structure and ecosystem function in mangrove forests: A review. **Aquatic Botany**, vol. 8, p.186–200. 2008.

- CARDONA, P.; BOTERO, L. Soil characteristics and vegetation structure in a heavily deteriorated mangrove forest in the Caribbean Coast of Colombia. **Biotropica**, v.30, p.24-34, 1998.
- CARDOSO, R.C.F. Ecologia do caranguejo chama-maré *Uca leptodactyla* Rathbun, 1898 (Crustacea, Ocypodidae) em bancos de areia estuarinos no litoral norte do Estado de São Paulo. Botucatu, 2007. 179p. **Tese (Doutorado)** - Ciências Biológicas – Área de Concentração Zoologia. Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2007.
- CASTILHO, G. G.; OSTRENSKY, A.; PIE, M.; BOEGER, W. Morphology and histology of the male reproductive system of the mangrove land crab *Ucides cordatus* (L.) (Crustacea, Brachyura, Ocypodidae). **Acta Zoologica (Stockholm)**, vol.89, p.157–161. 2008.
- CASTILHO-WESTPHAL, G.G; OSTRENSKY, A.; PIE, M.R.; BOEGER, W.A. The state of the art of the research on the mangrove land crab, *Ucides cordatus*. **Archives of Veterinary Science.**, vol.13, n.2, p.151-166. 2008.
- CIDU, R.; BIDDAU, R. Transport of trace elements under different seasonal conditions: Effects on the quality of river water in a Mediterranean area. **Applied Geochemistry.**, vol.22, p. 2777–2794. 2007.
- CLARK, M.W.; MCCONCHIE D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 149, p. 147-171, 1998.
- COELHO, P.A.; RAMOS, M.A. A constituição e a distribuição da fauna de decápodes do litoral leste da América do Sul, entre as latitudes 5°N e 39°S.. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. **Trab. oceanogr.**, vol. 13, p.133-236.1972.
- COLPO, K. D. Morfologia de apêndices alimentares de caranguejos do gênero *Uca* Leach, 1814 (Crustacea, Ocypodidae) e sua implicação na extração de alimentos a partir de substratos distintos. 2005. 151p. **Tese (Doutorado)**. Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.
- CORREDOR, J.E.; MORRELL, J.M. Nitrate depuration of secondary sewage effluents in mangrove sediments. **Estuaries**, Columbia, v. 17, p. 295-300, 1994.
- CRANE, J. **Fiddler crabs of the world, Ocypodidae: genus Uca**. Princeton University, Princeton. 1975.

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Espírito Santo**. Rio de Janeiro, 1978. p.370-379. (Boletim Técnico, 45).

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412p.

FERREIRA, T.O. Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá-SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico. Piracicaba, 2002. 113p. **Dissertação (Mestrado)** - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. 2002.

FERREIRA, T.O. Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais. Piracicaba, 2006. 141p. **Tese (Doutorado)** - Solos e Nutrição de Plantas. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

FERREIRA, T. O. ; OTERO, X. L; VIDAL TORRADO, P.; MACIAS, F. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental condition. **Soil Science Society of America Journal**. v. 71, 2007a.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; VIDAL TORRADO, P.; MACIAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. Amsterdam: **Geoderma**. vol. 142, p. 36-46. 2007b

FERREIRA, T. O.; VIDAL TORRADO, P.; OTERO, X. L.; MACIAS, F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. **Catena**., vol. 70, p. 79-91, 2007c.

FITZPATRICK, R.W.; HICKS, W.S.; BOWMAN, G.M. East trinity acid sulfate soils part 1: environmental hazards. Queensland: **CSIRO Land and Water**, 1999. 77p.

GARCIA DE GERALDES, M; BONNELLI DE CALVENTI, I. Experimental surveys on the maintenance in of *Ucides cordatus*. **Ciencia Interamericana**, v. 23, n. 1-4, p. 41-53. 1983.

GREENWOOD, D.J. The effect of oxygen concentration on the decomposition of organic materials in soil. **Plant and Soil**, v.14, p.360-376, 1961.

GUHATHAKURTA, H.; KAVIRAJ, A. Heavy Metal Concentration in Water, Sediment, Shrimp (*Penaeus monodon*) and Mullet (*Liza parsia*) in Some Brackish Water Ponds of Sunderban, India. **Marine Pollution Bulletin**. vol. 40, n. 11, 2000.

HINES, M.E.; LYONS, W.B.; ARMSTRONG, P.B.; OREM, W.H.; SPENCER, M.J.; GAUDETTE, H.E. Seasonal metal remobilization in the sediments of Great Bay, New Hampshire. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 15, p. 173-187, 1984.

HOGARTH, P. **The biology of mangroves and seagrasses**. 2.ed. New York: Oxford University Press, 2007. 273p.

HOWARTH, R.W. Pyrite: Its rapid formation in a salt marsh and its importance in ecosystem metabolism. **Science**, v.203, p.49-51, 1979.

HOWARTH, R.W. The ecological significance of sulfur in the energy of salt marsh and coastal marine sediments. **Biogeochemistry**, v.1, p.5-27. 1984.

JABLONSKI, S.; FILET, M. Coastal management in Brazil – A political riddle. **Ocean & Coastal Management**., vol. 51, p. 536-543. 2008.

KRAUSS, K. W.; LOVELOCK, C. E.; MCKEE, K. L.; LÓPEZ-HOFFMAN, L.; EWE, S. M. L.; SOUSA, W. P. Environmental drivers in mangrove establishment and early development: A review. **Aquatic Botany**., vol. 89, p. 105–127. 2008.

KRAUSKOPF, K.B. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea waters. **Geochimica Cosmochimica Acta**., v.9, p.1-32, 1956.

KRISTENSEN, E. Mangrove crabs as ecosystem engineers; with emphasis on sediment processes. **Journal of Sea Research**., vol. 59., p. 30–43. 2008.

KRISTENSEN, E.; ANDERSEN, F.O.; HOLMBOE, N.; HOLMER, M.; THONGTHAM, N. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the Bangrong mangrove area, Phuket, Thailand. **Aquatic Microbial Ecology**., Oldendorf Luhe, v. 22, p. 199-213, 2000.

LANI, J.L. Delatas dos rios Doce e Itapemirim; solos, com ênfase nos Tiomórficos, água e impacto ambiental do uso. Viçosa, 1998. 169p. **Tese (Doutorado)** - Universidade Federal de Viçosa.

LEPSCH, I.; SAKI, E.; PRADO, H.; RIZZO, L.T.B. **Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos da Região do Rio Ribeira de Iguape no Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1998. Mapa avulso. Escala 1:250.000.

LIM, S.S.L. Fiddler crab burrow morphology: how do burrow dimensions and bioturbative activities compare in sympatric populations of *Uca vocans* (Linnaeus, 1758) and *U. annulipes* (H. Milne Edwards, 1837)? **Crustaceana.**, vol. 79, p.525–540.2006.

LIMA, F.A.M.; COSTA, R.S. Estudo preliminar das áreas de manguezais no estado do Ceará: área principais de ocorrência na faixa costeira de 38 °36'W – 41 °15'W. **O Solo**, v.67, p.10-12, jun./nov. 1975.

MACFARLANE, G.R.; BURCHETT, M. D. Toxicity, growth and accumulation relationships of copper, lead and zinc in the grey mangrove *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. **Marine Environmental Research**. vol. 54, 2002.

MACFARLANE, G. R.; KOLLER, C. E.; BLOMBERG, S. P. Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: A synthesis of field-based studies. **Chemosphere.**, vol. 69, p. 1454–1464. 2007.

MACKEY, A.P.; MACKAY, S. Spatial distribution of acid-volatile sulfide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane river, Austrália. **Environmental Pollution**, Barking, v. 93, p. 205-209, 1996.

MACKIN, J.E., SWIDER, K.T. Organic matter decomposition pathway and oxygen consumption in coastal marine sediments. **Journal of Marine Research** 47, 681–716.1989.

MADUREIRA, M.J.; VALE, C.; SIMÕES GONÇALVES, M.L. Effect of plants on sulphur geochemistry in *Tagus* salt-marshes sediments. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 58, p. 27-37, 1997.

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGÈS, E.; BALTZER, F.; ALBÉRIC, P.; COSSA, D.; BAILLIF, P. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. **Marine Chemistry.**, vol. 98, p. 1 – 17. 2006.

MARIUS, C.; LUCAS, J. Holocene mangrove swamps of West Africa: sedimentology and soils. **Journal African Earth Science**, v.12, p.41-54, 1991.

MELO, G.A.S. **Manual de identificação dos Brachyura (caranguejos e siris) do litoral brasileiro.** São Paulo, Plêiade/FAPESP. 1996.

MORSE, J. W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. **Marine Chemistry**, v. 46, p. 1-6, 1994.

MOUTON, E.C., FELDER, D.L. Burrow distributions and population estimates for the fiddler crabs *Uca spinicarpa* and *Uca longisignalis* in a Gulf of Mexico salt marsh. **Estuaries**., vol. 19, p.51–61. 1996.

MUCHA, A. P.; VASCONCELOS, M. T. S. D.; BORDALO, A. A. Spatial and seasonal variations of the macrobenthic community and metal contamination in the Douro estuary (Portugal). **Marine Environmental Research**., vol. 60, p. 531–550. 2005.

NIELSEN, O.I., KRISTENSEN, E., MACINTOSH, D.J. Impact of fiddler crabs (*Uca* spp.) on rates and pathways of benthic mineralization in deposited mangrove shrimp pond waste. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, vol. 289, p.59-81, 2003.

NORDHAUS, I.; WOLFF, M.; DIELE, K. Litter processing and population food intake of the mangrove crab *Ucides cordatus* in a high intertidal forest in northern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 67, p. 239-250. 2006.

NORDHAUS, I.; WOLFF, M. Feeding ecology of the mangrove crab *Ucides cordatus* (Ocypodidae): food choice, food quality and assimilation efficiency. **Marine Biology**, v. 151, n. 5, 07p. 1665-1681. 2007.

OGAWA, C. Y. Descrição morfológica e histológica do sistema digestório do caranguejo-Uçá *Ucides cordatus* LINNAEUS, 1763 (CRUSTACEA: DECAPODA: OCYPODIDAE). **Monografia (Bacharelado)** em Ciências Biológicas – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará. 2003.

ONOFRE, C. R. E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, A. F. S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de biologia e ciências da terra revista de biologia e ciências da terra**. vol. 7, n. 2, p. 65-82. 2007.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, P. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). **Applied Geochemistry**., vol. 21, p. 2171–2186. 2006.

PENHA-LOPES, G., BARTOLINI, F., LIMBU, S., CANNICCI, S., KRISTENSEN, E., PAULA, J. Are fiddler crabs potentially useful ecosystem engineers in mangrove wastewater wetlands?, **Marine Pollution Bulletin** ., vol 58, p. 1694–1703. 2009.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soil. **Advances in Agronomy**, v.24, p.29-96, 1972.

PRADA-GAMERO, R.M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T.O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do Rio Irirí no canal de Bertioga (Santos, SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.233-243, 2004.

PRAKASA, R.M.; SWAMY, A.S.R. Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavari delta. **Clay Research**, v.6, n.2, p.81-86, 1987.

PRIMAVERA, J.H. Overcoming the impacts of aquaculture on the coastal zone. **Ocean & Coastal Management**., vol. 49, p. 531-545. 2006.

RAMOS E SILVA, C. A.; SILVA, A. P.; OLIVEIRA, S. R. Concentration, stock and transport rate of heavy metals in a tropical red mangrove, Natal, Brazil. **Marine Chemistry** ., vol. 99, p. 2 –11. 2006.

ROSENBERG, M.S. The systematics and taxonomy of fiddler crabs: a phylogeny of the genus *Uca*. **Journal of Crustacean Biology**, vol. 17(1), p.52-59. 2001.

SILVA, H.P.; MATTOS, J.T. Utilização do sensoriamento remoto na análise do meio físico visando a avaliação de áreas degradadas. In: 19, CONGRESSO BRASILEIRO DE CARTOGRAFIA, Pernambuco, 1999. **Anais**. Pernambuco: CFETP, 1999. p.1-7.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal: Ecossistema entre a Terra e o Mar**. Editora Caribbean Ecological Research, 64p., São Paulo, SP, Brasil. 1995.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP/IO, 1999. 56 p.

SOUZA-SILVA, M.L. **Biogeoquímica de elementos traço em solos de sistemas estuarinos: manguezais do estado de São Paulo (Brasil) e marismas da Galícia (Espanha)**. 2005. 158 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v.51, p.844-855,1979.

TROTT, L. A.; ALONGI, D. M. The impact of shrimp pond effluent on water quality and phytoplankton biomass in a tropical mangrove estuary. **Marine Pollution Bulletin**. vol. 40, n. 11, 2000.

VALLHAY, J.; LACERDA, L.D. Alterações nas características do solo após a fixação de *Neoregelia cruenta* (R. Gran) L. Smith (Bromeliaceae), em um ecossistema de restinga. **Ciência e Cultura**, v.32, p.863-867, 1980.

WALTERS, B. B.; RÖNNBÄCK, P.; KOVACS, J. M.; CRONA, B.; HUSSAIN, S. A.; BADOLA, R.; PRIMAVERA, J. H.; BARBIER, E.; DAHDOUH-GUEBAS, F. Ethnobiology, socio-economics and management of mangrove forests: A review. **Aquatic Botany**., vol. 89, p. 220–236. 2008.

3 EFEITOS DA ATIVIDADE DE CARANGUEJOS UÇÁ (*UCIDES CORDATUS*) E DO CARANGUEJO “CHAMA-MARÉ” (*UCA MARACOANI*) SOBRE A BIOGEOQUÍMICA DO FERRO EM SOLOS DO MANGUEZAL DO RIO JAGUARIBE – ARACATI – CE

RESUMO

Poucos trabalhos sobre manguezais do nordeste brasileiro descrevem os efeitos da ação das espécies de fauna existentes nestas áreas, quanto aos parâmetros físico-químicos e disponibilidade de metais. Os animais escavadores e construtores de tocas dessas regiões podem desempenhar um importante papel local, promovendo a entrada de ar e conseqüente oxidação das diversas camadas do substrato do solo. Dessa forma foi realizado um estudo preliminar das variações de pH, Eh (potencial redox), composição granulométrica, teores de salinidade, carbono orgânico, sulfatos, cloretos e das concentrações de Ferro entre áreas com a presença do caranguejo Uçá (*Ucides cordatus*) e do caranguejo “chama-maré” (*Uca maracoani*) no manguezal do estuário do rio Jaguaribe, na região do município de Aracati – CE. Foi observada grande variação entre áreas dos padrões físico-químicos e das concentrações de Fe, com condições oxidantes mais prolongadas e acentuadas na área dos caranguejos da espécie *U. cordatus*, demonstrando que estes alteram e influenciam os processos de oxiredução do solo mais ativamente, promovendo a formação de óxidos de ferro. *U. maracoani*, por outro lado, promoveu uma maior mobilização de sedimentos dos fundos das tocas para a superfície, promovendo uma distribuição mais homogênea do ferro pirítico nas diferentes camadas do solo, além de maiores concentrações em relação a área com *U. cordatus*.

Palavras-Chave: Ecossistema de Mangue. Aracati. Rio Jaguaribe. Caranguejo. *Ucides cordatus*. *Uca maracoani*. Extração seqüencial de Fe.

ABSTRACT

The mangroves of northeastern Brazil have been poorly described in their characteristics biogeochemistry like the effects of the resident fauna in their physicochemical parameters and bioavailability of metals. Activities like the burrowing behaviour of the crab of these regions can play an important local role, promoting air enters and subsequent oxidation of the various layers of the soil substrate. Intending to understand this effect in the estuary soil of Northeast of Brazil, a preliminary study of changes in pH, Eh (redox potential), texture, levels of salinity, organic carbon, sulfates, chlorides and iron concentrations between areas with the presence of crab *Ucides cordatus* and crab *Uca maracoani* in the mangrove of the river Jaguaribe (Aracati – CE). A high variation between areas of the physical-chemical standards and concentrations of Fe has been detected, with oxidizing conditions more prolonged and pronounced in the area of crabs *U.cordatus*, showing that these affect and influence the processes of soil oxidation reduction more actively, promoting the formation of oxides iron. The crab *U. maracoani*, on the other hand, promoted a greater mobilization of sediments from the bottoms of the burrows to the surface, promoting a more homogeneous distribution of pyritic iron in different soil layers, and higher values of F6 (Fe-pyritic) e DOP (degree of piritization) in relation to the area with *U. cordatus*.

Keywords: Mangrove ecosystems. Aracati. Jaguaribe river. Crabs. *Ucides cordatus*. *Uca maracoani*. Sequential extraction of Fe.

3.1 Introdução

Os manguezais desempenham papel ecológico importante na conservação da biodiversidade e de solos, mitigando a força erosiva dos rios e dos movimentos marinhos, bem como a das tempestades e dos ventos. Constituem locais de reprodução de diversas espécies de água doce e salgada, além de possuírem espécies vegetais e animais típicas (WALTERS *et al.*, 2008).

As águas estuarinas da costa nordeste oriental brasileira possuem elevados níveis de oxigênio, pH alcalino, bem como concentrações significativas de carbonatos e oxihidróxidos de ferro. Entretanto, estes fatores podem ser alterados localmente, por exemplo, pela presença de barragens ou atividade de animais escavadores (FERREIRA *et al.*, 2007b).

O entendimento do comportamento geoquímico do ferro é fundamental para a compreensão de seu ciclo nos manguezais. Nesse contexto a disponibilidade deste metal têm se tornado um dos mais freqüentes tópicos de estudos associados aos ecossistemas, principalmente devido ao fato desses metais poderem ser adsorvidos ao sedimento ou acumulados nos organismos bentônicos (LACERDA; ITTEKKOT; PATCHINEELAM, 1995).

Dentre as espécies da fauna estuarina brasileira os caranguejos da família Ocypodidae são considerados de grande representatividade e de elevada importância ecológica e econômica. Dentre os três gêneros desta família, o gênero *Uca* apresenta tocas simples, não ramificadas e pouco profundas (aproximadamente 40 cm), podendo ser individualizadas ou compartilhadas (LIM, 2006; KRISTENSEN, 2008). O gênero *Ucides*, por outro lado, constrói tocas mais complexas, freqüentemente com múltiplas entradas (BRIGHT; HOGUE, 1972), com profundidade variando de 20 cm até 2 metros, aspecto uniforme e relativamente retilíneo (BRANCO, 1993; CASTILHO-WESTPHAL *et al.*, 2008).

A construção de tocas tem grande importância no processo de sulfato redução, pois aumenta a exposição do solo ao oxigênio atmosférico, provocando, assim, a oxidação do mesmo. Entretanto a variação dessas alterações entre as diferentes espécies ainda são incompletas e necessitam de mais pesquisas.

Dessa forma, este trabalho tem por objetivo analisar os solos de mangue da região do Aracati do Rio Jaguaribe – CE a fim de descrever os principais parâmetros físico-químicos e a concentração das diferentes formas geoquímicas de Fe em áreas com presença de caranguejos *Uçá* (*Ucides cordatus*) em comparação com as áreas com caranguejos *Uca maracoani*.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Área de estudo

O estudo foi realizado no estuário da bacia do rio Jaguaribe que se encontra em sua quase totalidade dentro dos limites do Estado do Ceará, com ínfima parcela estendendo-se ao sul para o Estado de Pernambuco. Ocupa uma área da ordem de 75.669 km² que representa 51,9% da área do Estado, situando-se entre as coordenadas de 4°30' e 7°45' de latitude sul e 37°30' e 41°00' de longitude oeste (IBGE, 1999). A grande bacia do Jaguaribe é sub-dividida em três bacias menores: Bacia do Alto Jaguaribe, Bacia do Médio Jaguaribe e Bacia do Baixo Jaguaribe, sendo a área de estudo localizada nesta última, próximo ao municíio de Aracati (Figura 1)



Figura 01 – Localização da bacia do Baixo Jaguaribe no Estado do Ceará e no território brasileiro (COGERH, 2009).

O rio Jaguaribe e seus tributários percorrem uma região dominada, basicamente, pelas formações vegetais da Savana Estépica (Caatinga) e Estepe-Floresta Estacional (IBGE, 1999).

O clima da região do Baixo Jaguaribe, segundo a classificação do IBGE consiste de Tropical quente semi-árido com pluviometria média de 982,6 mm e período chuvoso de janeiro a abril. De acordo com a classificação de Köppen, é um clima do tipo Aw (tropical chuvoso) de pluviosidade média (~935,9 mm) e temperaturas médias de 26°C a 28°C.

O estuário do Rio Jaguaribe possui uma extensão de 36 km e ocupa uma área de aproximadamente 641.216 km², sendo limitada a montante pela barragem de Itaiçaba. A região é marcada pela presença de mangues em distintas fases de desenvolvimento e regeneração devido, principalmente, aos impactos relacionados à atividade da carcinicultura. Espécies como *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaueriana* são de ocorrência comum no estuário. Nestes locais o regime de maré se destaca por ser semidiurno com amplitudes que variam entre 1,4 e 2,6 metros para as marés de quadratura e sizígia, respectivamente (TANAKA; MAIA, 2006).

O relevo é marcado pela presença de Planícies Litorâneas e Tabuleiros Pré-Litorâneos (CEARÁ, 2006). As formas de relevo mais comuns da Bacia do Jaguaribe são os dissecados ou escavados com diversos níveis de aprofundamento, obedecendo, de uma maneira geral, a orientação estrutural SO-NE, sendo isto mais notável no Planalto Sertanejo. Áreas planas ocorrem em toda a bacia, porém isoladas entre si, como a Chapada do Araripe, a Planície do Jaguaribe, os Tabuleiros do Baixo Jaguaribe, os Tabuleiros Costeiros, a Depressão de Iguatu e a Chapada do Apodi. Não constituem grandes extensões, mas são extremamente importantes do ponto de vista econômico (IBGE, 1999).

Os solos são geralmente pouco profundos, pedregosos, com fertilidade média a alta. As principais ocorrências são de Podzólicos Vermelho-Amarelos eutróficos, Solos Litólicos eutróficos, Planossolos Solódicos e Bruno Não Cálcicos (CEARÁ, 2006).

A faixa litorânea da bacia do Baixo Jaguaribe é uma área muito vulnerável a ação antrópica frente ao modelo de exploração predatória que, atualmente, se presencia. O desmatamento do manguezal é um dos pontos mais críticos quanto à degradação e descaracterização da paisagem e da dinâmica desse ecossistema. A implantação de empreendimentos de carcinicultura, causando o desmatamento do manguezal, do apicum e salgado, agravou ainda mais estes problemas nas últimas décadas (IBAMA, 2005).

3.2.2 Etapas de campo

3.2.2.1 Amostragem da Área

As áreas de amostragem foram escolhidas previamente de forma a evidenciar uma área com caranguejos *Uçá* e outra com caranguejos *Uca*. Assim, foram definidas duas áreas (Figura 01): Área A – Coordenadas: 04°28'35,0" S e 37°46'43,3" W, com espécies do gênero *Ucides cordatus* e Área B – Coordenadas: 04°28'12,9" S e 37°46'50,1" W, com espécies do caranguejo *Uca maracoani*.



Figura 02 – Foto de satélite demonstrando a localização das áreas de estudo A e B em relação à cidade de Aracati e ao oceano Atlântico. A ampliação demonstra a organização espacial e a distância espacial entre as áreas de estudo (aproximadamente 300 metros).

3.2.2.2 Contagem e medição da profundidade das tocas

Na área A foram delimitadas três parcelas quadradas de 1m² nas quais foram identificadas e contabilizadas o número de tocas abertas de caranguejos *U. cordatus* existentes nesta, e repetindo a mesma contagem para o número de tocas de caranguejos *U. maracoani* na área B. A profundidade das tocas foi mensurada com trena com marcação métrica.

Todas as etapas de amostragem de solos foram realizadas durante os períodos de maré baixa. As coletas foram realizadas nas duas áreas de manguezal descritas no mês de maio de 2009 (durante a estação chuvosa).

3.2.2.3 Amostragem dos solos de manguezal

Amostras indeformadas foram coletadas com tubos de policarbonato (0,05 m de diâmetro interno e 0,5 m de comprimento) acoplados a um amostrador de sedimentos (Cole Parmer Instrument). Neste caso, as amostras foram coletadas em triplicata (03 tubos em cada ponto de amostragem) e os tubos com amostra foram fechados hermeticamente, mantidos sob refrigeração (caixa de isopor; aproximadamente 4 °C) e transportados em posição vertical até o laboratório. No laboratório as amostras foram seccionadas (0 a 0,10; 0,10 a 0,20; 0,20 a 0,30; 0,30 a 0,40 m.) e congeladas até o momento da análise. Adicionalmente, cinco amostras semi-deformadas dos solos de manguezais foram coletadas nos mesmos pontos das indeformadas com um amostrador especial (Napoleão) para substratos inundados (tubo cilíndrico de inox semi-aberto com 0,07 m de diâmetro e 0,9 m de comprimento). As amostras coletadas foram estratificadas nas profundidades de 0 a 0,20, 0,30 a 0,50 e 0,60 a 0,80 m, sendo posteriormente secas ao ar, passadas por peneiras de abertura de malha de 2,0 mm e armazenadas para análise.

3.2.2.4 Medição de variáveis físico-químicas

O potencial de oxi-redução (Eh) e o pH de todas as amostras foram medidos no campo com aparelhos portáteis. As leituras finais de Eh, obtidas com um eletrodo de platina marca HANNA, foram corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV) enquanto as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro

(marca HANNA) calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0. As medidas foram feitas depois de decorridos dez minutos de equilíbrio entre as amostras e os eletrodos.

3.2.3 Procedimentos analíticos

3.2.3.1 Processos analíticos gerais

Os aparelhos de campo e de laboratório utilizados, durante a retirada e as determinações das variáveis foram lavados com uma solução de HCl (1%) durante uma noite e posteriormente enxaguados com água destilada e água ultrapura (Milli-Q). As concentrações estão expressas em peso seco. O conteúdo de umidade das amostras foi determinado a partir das amostras secas a 105°C até peso constante. As concentrações de Fe foram determinadas com um aparelho de leitura por absorção atômica ICP-OES (marca Perkin-Elmer). As soluções de “branco” e os padrões, assim como as diferentes soluções utilizadas, foram preparadas sempre com água ultrapura e com reagentes de alta qualidade.

3.2.3.2 Extração seqüencial de Ferro

A extração seqüencial permite a obtenção de dados da especiação geoquímica do Fe e S nos solos de mangue. Este método de fracionamento foi derivado de uma combinação dos métodos propostos por Tessier, Campbell e Bisson (1979), Huerta-Díaz e Morse (1990) e Fortín, Leppard, e Tessier (1993). Este procedimento, específico para ambientes redutores, traz a vantagem de gerar informações, reconhecidamente, mais úteis do que a simples medida de teores totais. A combinação dos métodos descritos permitirá diferenciar seis frações distintas operacionalmente definidas como:

- a) *F1 - Fe trocável*: foram extraídos através de 30 mL solução de cloreto de magnésio 1M e pH 7,0 (ajustado com hidróxido de sódio 0.1M), agitadas por 30 minutos e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.
- b) *F2 - Fe associado aos carbonatos*: foram extraídos através de 30mL de uma solução de acetato de sódio 1M e pH 5,0 (ajustado com Ác. Acético concentrado) e agitados por 5 horas e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.

- c) *F3 - Fe associado à ferridrita*: foram extraídos através de 30 mL de uma solução de hidroxilamina 0,04M + Ácido Acético 25% (v/v), à 30°C, agitados por 6 horas e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.
- d) *F4 - Fe associado à lepidocrocita*: foram extraídos através de 30 mL de uma solução de hidroxilamina 0,04M + Ác. Acético 25% (v/v), a 96°C, agitados por 6 horas e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.
- e) *F5 - Fe associado à oxihidróxidos de Fe cristalinos (goethita, hematina)*: foram extraídos através de 20 mL de uma solução de citrato de sódio 0,25M + bicarbonato de sódio 0,11M e 3g de ditionito de sódio, à 75°C, agitados por 30 minutos e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.
- f) *F6 - Fe associado à pirita*: foram extraídos finalmente utilizando para isso ácido nítrico concentrado. As amostras serão mantidas em agitação durante 2 horas à temperatura ambiente, lavando-se o resíduo com 15 ml de água ultrapura.

Antes de se proceder à extração da fração pirítica, as amostras foram mantidas sob agitação durante 16 horas com 30 mL de HF 10 M para eliminar os metais associados à fração dos silicatos e, posteriormente, durante 2 horas com 10 mL de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) concentrado para eliminar a porção associada à matéria orgânica. Entre cada extração o resíduo foi lavado duas vezes com 20 mL de água destilada desoxigenada.

Através deste procedimento foi possível se determinar o grau de piritização (DOP – *degree of piritization*) do Fe que estabelece a porcentagem de Fe reativo incorporada à fração pirítica (BERNER, 1970). No presente trabalho o Fe reativo (que pode reagir com sulfetos para formar pirita) é considerado como os oxidróxidos amorfos e pouco cristalinos (OTERO; MACIAS, 2001), consistindo na somatória do Fe extraído nas frações F1, F2, F3, F4 e F5. O cálculo de DOP é feito pela equação 01:

$$\text{Equação 01:} \quad \text{DOP} = (\text{Fe} - \text{pirítico} / \text{Fe} - \text{reativo} + \text{Fe} - \text{pirítico}) \times 100$$

As leituras das concentrações de Ferro nas amostras foram realizadas através de um aparelho de absorção atômica.

3.2.3.3 – Granulometria

A análise granulométrica foi realizada utilizando uma combinação do método de dispersão total para solos ricos em matéria orgânica (teor>5%) e para solo/s salinos (EMBRAPA, 1997).

Para cada amostra de solo e para cada profundidade destes foi realizada a separação das frações, espalhando e destorroando os torrões existentes manualmente e colocando para dessecação ao ar.

Após a secagem total do material foi realizada a retirada da matéria orgânica de cada fração de solo adicionado um pouco de água destilada e porções sucessivas de peróxido de oxigênio P.A (30 volumes) aos solos, repetindo esta operação até o total desaparecimento da reação de efervescência, o que indica a eliminação total da matéria orgânica.

Em seguida as amostras foram passadas para funis de vidro contendo papel de filtração rápida, lavando-as várias vezes com álcool 60% para a eliminação de sais. Após esta fase as amostras eram colocadas para secar em estufa a 105°C, homogeneizadas e, após a secagem, colocadas em dessecador para resfriar e guardadas em sacos identificados.

Foram pesados 20g de cada amostra de solo e colocados em frascos de vidro de 250 mL com tampa para vedação, 10 mL de hexametáfosfato de sódio, tamponado com carbonato de sódio. Em seguida os frascos foram colocados para agitar em mesa agitadora durante 16 h. O conteúdo de cada copo foi então passado através de peneira de 20cm de diâmetro e malha de 0.053 (n.º 270), colocada sobre funil apoiado em um suporte com uma proveta de 1000 mL abaixo desse. O material retido na peneira foi então lavado com água deionizada, caindo na proveta e aferindo o volume com pisseta. A seguir agitou-se a suspensão durante 20 segundos com um bastão com tampa de borracha vazada na extremidade inferior. Além das amostras foi preparada uma prova em branco com o dispersante em uma proveta de 1000 mL contendo água.

A temperatura da prova em branco e das amostras foi então medida de forma a verificar o tempo de sedimentação da fração argila para 5 cm de profundidade, introduzindo então uma pipeta de 59 ml em pipetador automático de borracha até a profundidade de 5cm, coletando a suspensão, a qual é transferida para Becker numerado e de peso conhecido e colocados para secar em estufa até evaporar completamente a suspensão. Após a secagem e resfriamento em dessecador cada Becker é pesado em balança de precisão de 4 casas (0,0001g), obtendo-se, assim, a determinação de argila.

A areia retirada na peneira de 0,053 mm foi lavada com água destilada, transferindo a fração areia para lata de alumínio numerada e de peso conhecido e colocada para secar em estufa a 105°C. Após a secagem (5 horas) as mesmas foram resfriadas em dessecador e pesadas em balança digital de 2 casas decimais (0,05g), obtendo-se, assim, o peso da areia grossa mais areia fina.

Por fim os valores das frações são calculados de acordo com as seguintes expressões:

- Teor (%) de argila = $(\text{argila(g)} + \text{dispersante(g)}) - \text{dispersante(g)} \times 200$
- Teor (%) de areia (grossa + fina) = $\text{Peso da areia fina(g)} \times 5$
- Teor de silte = $100 - (\text{Teor de argila(\%)} + \text{Teor de areia (\%)})$

3.2.3.4 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Enxofre Total

Os teores de carbono orgânico total (COT) Nitrogênio Total (N) e Enxofre total (S) foram determinados por combustão seca em um analisador elementar (Leco CNH-1000) após a eliminação de carbonatos com HCl 6N. As amostras foram passadas previamente em uma peneira de 20cm de diâmetro e malha de 0.053 (n.º 270).

3.2.3.5 Salinidade, Cloretos e Sulfatos

Para o preparo das amostras pesou-se cerca de 20 g de solo, transferiu-se as mesmas para tubos de centrífuga, aferindo o peso e centrifugando a 5000 RPMs (rotações por minuto) durante dez minutos de forma a separar uma solução líquida do restante da fase seca. Essa solução foi utilizada para a determinação dos cloretos, sulfatos e salinidade.

A porcentagem (%) de salinidade das amostras foi obtida através da leitura da solução líquida extraída do solo por centrifugação em refratômetro digital.

A relação entre cloretos e sulfatos demonstra o grau de oxidação ou redução do solo. Na água do mar essa relação possui valor de 0,05 (GIBLIN, 1988), de forma que valores abaixo deste indicam que os sulfatos estão sendo reduzidos, enquanto que valores acima demonstram que os sulfatos de ferro estão sendo oxidados (OTERO *et al.*, 2009)

Os cloretos e sulfatos foram determinados segundo a metodologia da EMBRAPA (1997). Devido a grande presença de cloretos em solos de manguezais retirou-se uma alíquota

da amostra de apenas 1 mL, colocando-a em cápsula de porcelana de 150mL e diluindo para o volume de 25 mL. Em seguida adicionou-se 5 gotas de cromato de potássio, agitando a seguir a solução e titulando-a com AgNO_3 0,05 N até o aparecimento de uma coloração vermelha. O cálculo do cloreto (Cl^-) é realizado pela equação 02, onde a = Volume (mL) de AgNO_3 gastos na titulação da amostra; b = Volume (mL) de AgNO_3 gastos na titulação da prova em branco; c = Volume (mL) da Alíquota.

$$\text{Equação 02: } \text{Cl}^- (\text{cmolc/l}) = (a-b) \times 5 / c$$

Os sulfatos também foram determinados retirando-se uma alíquota da amostra de apenas 0,1 mL, diluindo-o para 10 mL com água deionizada. Em seguida adicionou-se 1mL de ácido clorídrico concentrado e uma pitada de cloreto de bário. A leitura desta solução foi realizada em fotocolorímetro e o cálculo da concentração final (em cmolc/L) foi dado pela equação 03, onde a = Leitura obtida no fotocolorímetro; b = fator da curva; c = fator de diluição.

$$\text{Equação 03: } \text{SO}_4^{2-} (\text{cmolc/L}) = a \times b \times c$$

3.2.4 Estatística

A diferença entre as concentrações de cada área foi comparada através do teste-t de Student com grau de 95% (valor de p menor que 0,05). Complementarmente foi realizado o teste da Correlação de Pearson entre as concentrações de Fe obtidas e as variáveis físico-químicas de cada área. Todas as operações estatísticas foram realizadas pelo programa GraphPad Prism version 5.00 for Windows (GRAPHPAD SOFTWARE, 2007)

3.3 Resultados

3.3.1 Contagem e medição da profundidade das tocas

Na área A foram contabilizadas 12 ± 3 tocas/m² de *Ucides cordatus*, enquanto que na área B foram observadas 58 ± 12 tocas/m² de *Uca maracoani*. A profundidade das tocas de *U. cordatus* variaram entre 50 cm a 1,00m, enquanto que as tocas de *U. maracoani* variaram de 20 a 40cm.

3.3.2 Variáveis físico-químicas pH e Eh

Os valores de pH de campo encontrados nos compartimentos estudados variaram significativamente (p valor = 0,0011) entre as duas área de estudo. Entretanto, diferenças entre as profundidades de uma mesma área não foram significativas (p>0,05). Os valores de pH na área com caranguejos Uçá variaram na faixa de 6,9 a 7,4 entre as profundidades, demonstrando um caráter de levemente ácido a neutro (Figura 03 A). No solo com os caranguejos do gênero *Uca* os valores de pH variaram entre 7,8 e 8,1, demonstrando caráter mais alcalino (Figura 03 B).

Com relação aos valores de Eh (potencial redox), observa-se que eles indicaram a presença de ambientes oxidados, variando de 29 a 218 na área A e de 12 a 68 na área B. Os valores obtidos demonstraram uma tendência a valores mais elevados na área do gênero *Ucides*, variando na camada mais superficial do solo (0 – 10 cm) de 47 na área A e 12 na área B. Nas profundidades de 10 a 20 cm (A = 218, B = 62) e de 20 a 30 cm (a = 173, B = 68) o solo das duas áreas apresentou-se mais oxidado que a superfície, ocorrendo em seguida uma redução dos valores de Eh (A = 29, B = 51) na profundidade de 30 a 40 cm.

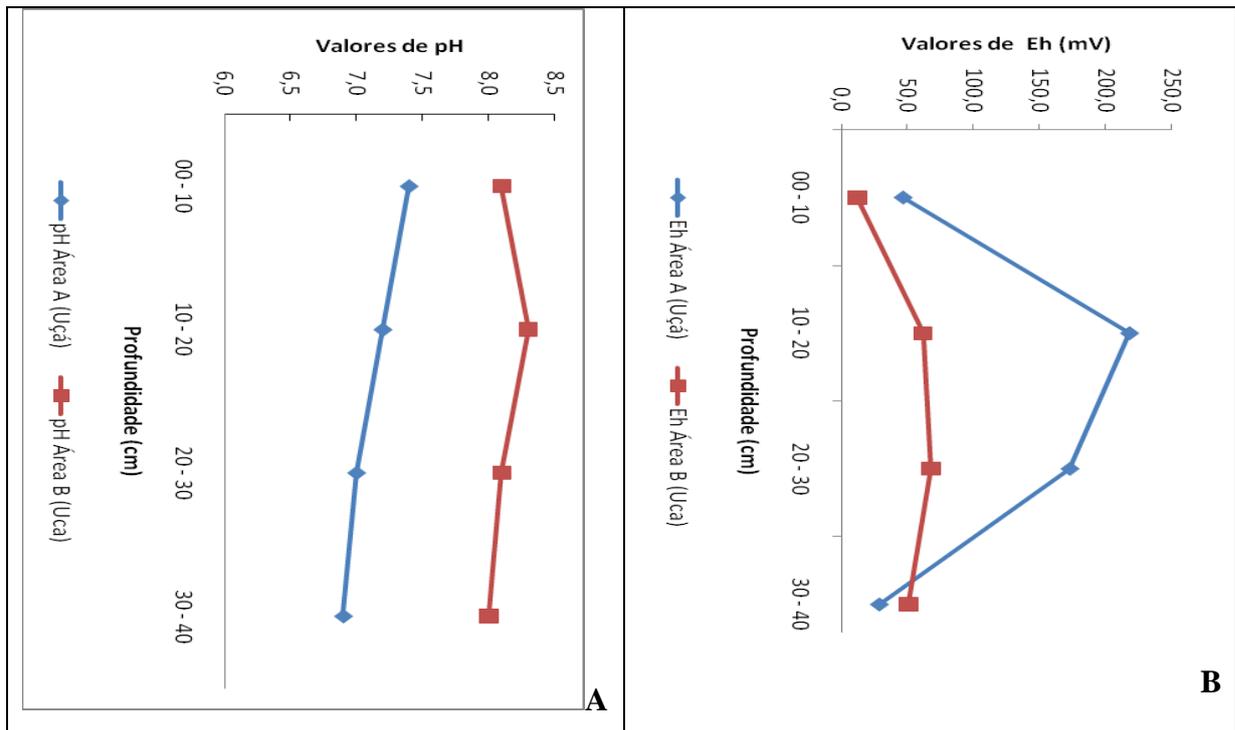


Figura 03 – Gráficos demonstrativos das variações de pH (A) e Eh (B) entre as profundidades de cada área (Valores médios em 03 amostras).

3.3.3 Comportamento e distribuição vertical do Fe reativo, pirítico e grau de piritização (DOP)

As concentrações de Ferro associado a cada fração variaram consideravelmente entre as duas áreas (Figuras 04 e 05), com exceção das frações F1 e F2, as quais apresentaram valores baixos quando comparados as demais frações (F1: média de 0,38 na área A e de 0,42 na área B - F2: média de 5,77 na área A e 6,99 na área B) .

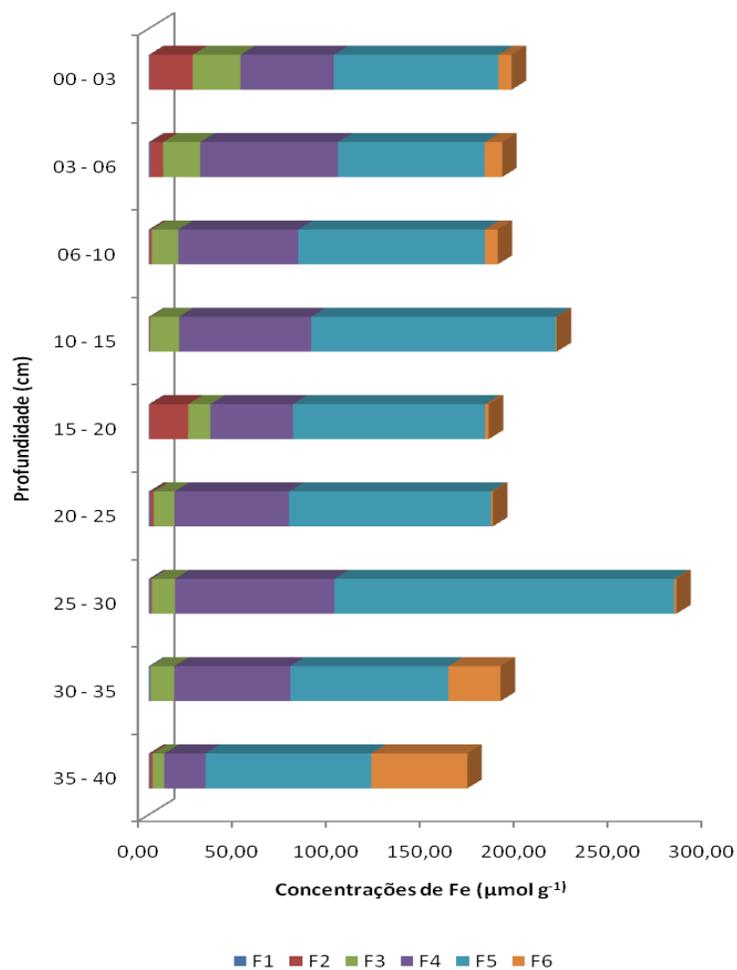


Figura 04 – Distribuição das diferentes formas de Fe em profundidade na Área A (*Ucides cordatus*).

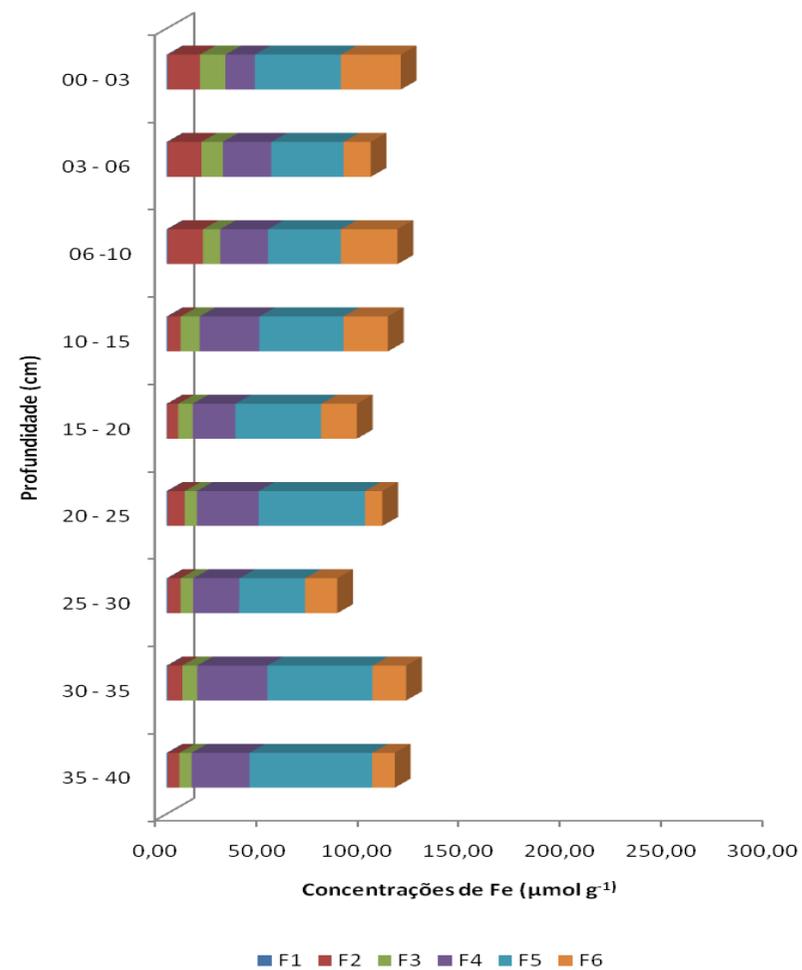


Figura 05 – Distribuição das diferentes formas de Fe em profundidade na Área B (*Uca maracoani*).

A quantidade de ferro total (soma de todas as frações extraídas) e de Fe reativo foram superiores e estatisticamente diferentes (p valor $< 0,05$) em todas as profundidades estudadas da área A (Média de Ferro total = $175,52 \mu\text{mol g}^{-1}$; Ferro reativo = $167,04 \mu\text{mol g}^{-1}$) em relação a área B (Média de Ferro total = $102,25 \mu\text{mol g}^{-1}$; Ferro reativo = $85,19 \mu\text{mol g}^{-1}$). Entretanto, as maiores concentrações de Fe associado à fração pirítica (F6) foram encontradas nas camadas mais profundas (30 a 35 e 35 a 40 cm) da área A, enquanto que na área B essa fração demonstrou uma distribuição homogênea ao longo de todas as profundidades.

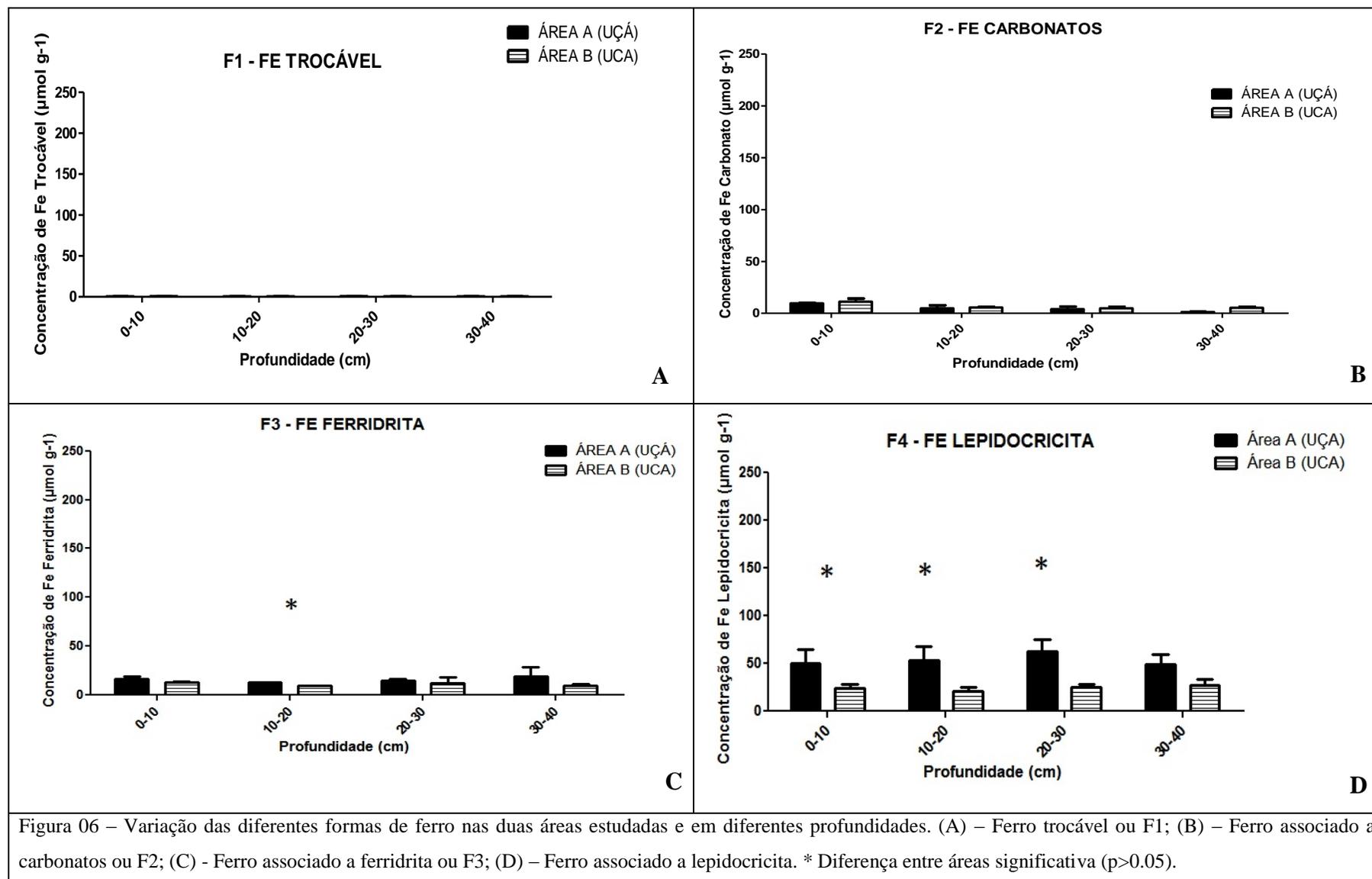
O grau de piritização (DOP) demonstrou o mesmo padrão apresentado pela fração F6, com valores baixos nas camadas mais superficiais a área A (entre 0,18 a 12,55%), seguido por um aumento entre 30 a 40 cm (valores médios entre 0,44 e 15,15%), enquanto que a área B demonstrou valores mais superiores e uniformes entre as camadas (valores médios entre 12,48 e 21,30%).

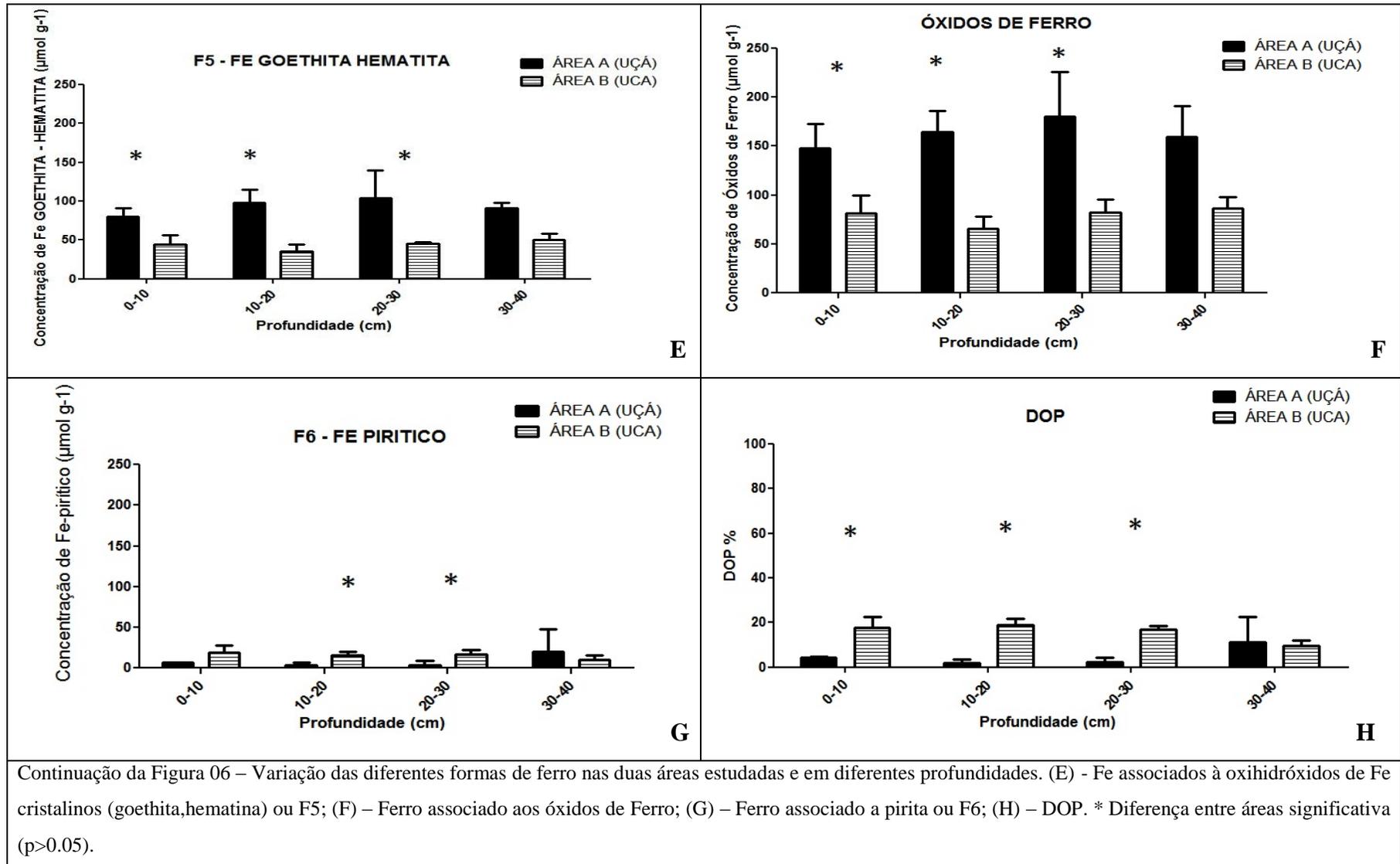
Comparando a variação de cada fração de ferro entre as duas áreas na mesma profundidade observa-se também uma grande diferença entre as concentrações de cada fração de ferro, com exceção do ferro trocável e do ferro associado a carbonatos (Figura 06 A e B).

Entre os óxidos de ferro (F3, F4 e F5) (Figura 06 C a F), nota-se uma maior concentração de Ferro nas frações ferridrita (F3), lepidocrocita (F4) e principalmente nas associadas aos óxi-hidróxidos mais cristalinos como a goethita (F5) na área A (médias de $15,91 \mu\text{mol g}^{-1}$; $53,52 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $91,80 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) em comparação a área B ($11,17 \mu\text{mol g}^{-1}$; $23,52 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $43,09 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Em todas as profundidades a área B ((Figura 06 G) apresentou maiores concentrações de Fe associado à pirita (médias para 0-10 cm = $19,81 \mu\text{mol g}^{-1}$; 10-20 cm = $16,3 \mu\text{mol g}^{-1}$; 20-30 cm = $17,58 \mu\text{mol g}^{-1}$; 30-40 cm = $23,18 \mu\text{mol g}^{-1}$) em relação a área A (médias para 0-10 cm = $6,97 \mu\text{mol g}^{-1}$; 10-20 cm = $3,48 \mu\text{mol g}^{-1}$; 20-30 cm = $4,17 \mu\text{mol g}^{-1}$; 30-40 cm = $20,0 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Figura 06 H).

O grau de piritização (DOP) novamente seguiu o padrão apresentado para F6, com valores superiores na área B (médias para 0-10 cm = 17,90%; 10-20 cm = 18,75%; 20-30 cm = 16,80%; 30-40 cm = 13,80%) em relação a área A (médias para 0-10 cm = 17,90%; 10-20 cm = 18,75%; 20-30 cm = 16,80%; 30-40 cm = 13,80%).





3.3.4 Granulometria

Na área A a porcentagem de areia oscilou entre 12 a 21%, enquanto as frações argila e silte variaram de 30 a 36% e de 46 a 55% respectivamente (Figura 07).

A área B, por outro lado, apresentou porcentagens de areia mais altas, tanto em superfície (61%) quanto nas demais profundidade (10-20 cm =55%, 20-30cm= 63% e =30-40 cm =83%). As frações argila e silte variaram de 6 a 17% e de 10 a 27% respectivamente (Figura 08).

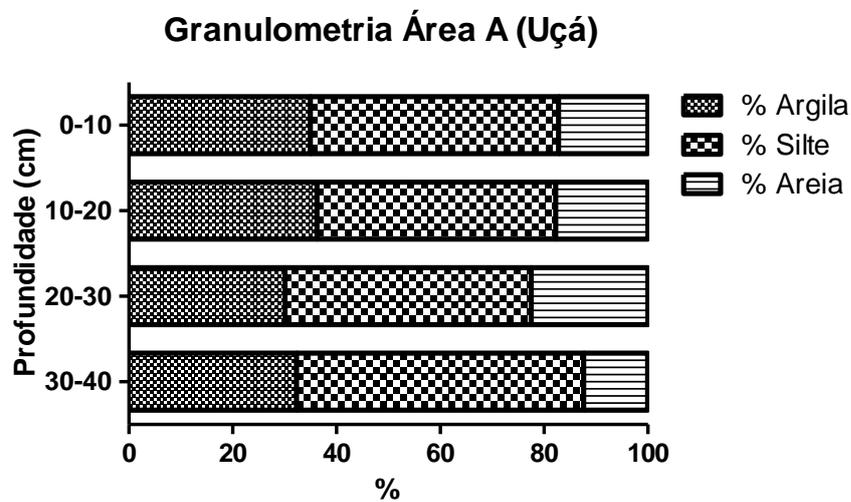


Figura 07 – Porcentagem (%) das frações argila, areia e silte em diferentes profundidades da área A sob efeito do caranguejo *Ucides cordatus*.

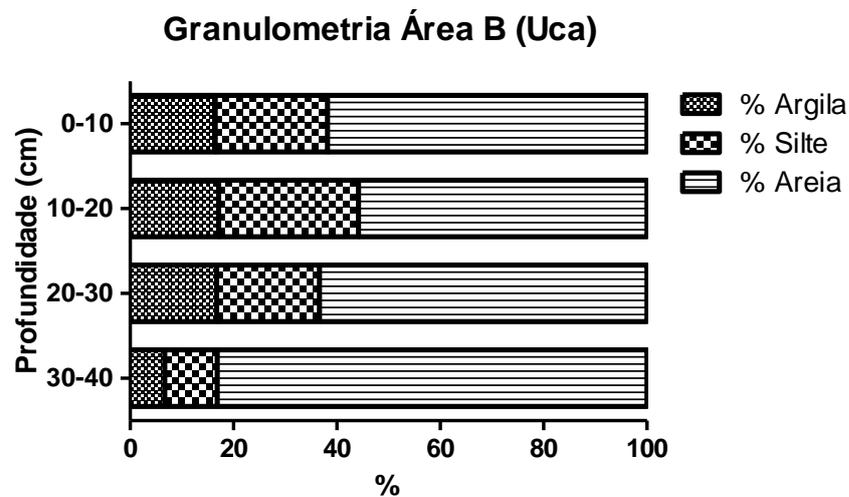


Figura 08 – Porcentagem (%) das frações argila, areia e silte em diferentes profundidades da área B sob efeito do caranguejo *Uca maracoani*.

3.3.5 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Enxofre Total

Os teores totais de carbono orgânico, nitrogênio e enxofre encontram-se representados na Tabela 01.

As concentrações de carbono tenderam a diminuir com o aumento da profundidade, apesar desse padrão não ser regular em todas as profundidades. Os valores mais elevados foram encontrados tanto nas camadas mais superficiais (1,68 e 1,71 na área B) quanto nas mais profundas (1,43 na área A).

O nitrogênio apresentou valores mais elevados em superfície, com gradativa diminuição em profundidade. Na área A os valores variaram entre 0,116% na camadas mais profundas (20-30cm e 30-40cm) e 0,140% na mais superficial, enquanto que a Área B apresentou variação de 0,117 em superfície até 0,087 na camada mais profunda.

A relação C/N variou de 6,03 a 12,0 na área de Uçá, enquanto que a área de Uca apresentou maiores valores (entre 14 e 18), o que pode indicar que na área B a proporção de nitrogênio orgânico é maior do que na área A.

Os teores de enxofre (S) apresentaram distribuição irregular, oscilando entre 0,116 e 0,140 na área A e 0,404 e 0,459% na área B. A relação C/S variou entre 3,17 e 9,17.

Tabela 01 – Valores de Carbono Orgânico Total (COT), nitrogênio (N) e enxofre (S) obtidos em diferentes profundidades das duas áreas de estudo.

Profundidade (cm)	Área A (Uçá)			Área B (Uca)		
	COT (%)	N (%)	S (%)	COT (%)	N (%)	S (%)
0 – 10	0,910	0,140	0,178	1,680	0,117	0,404
10 – 20	0,830	0,131	0,165	1,710	0,112	0,459
20 – 30	0,700	0,116	0,151	1,590	0,088	0,407
30 - 40	1,430	0,116	0,156	1,310	0,087	0,413

3.3.6 Salinidade, Cloretos e Sulfatos

Os teores de salinidade, sulfatos (SO_4) e Cloretos (Cl^-), assim como a relação SO_4/Cl^- , encontram-se representados na Tabela 02.

Tabela 02 – Valores de Salinidade (Sal.), sulfatos (SO_4), Cloretos (Cl^-) e da relação sulfato/cloreto (SO_4/Cl^-) obtidos em diferentes profundidades das duas áreas de estudo.

Profundidade (cm)	Área A (Uçá)				Área B (Uca)			
	Sal. (‰)	SO_4 (cmol_c/L)	Cl^- (cmol_c/L)	$\text{SO}_4 / \text{Cl}^-$	Sal. (‰)	SO_4 (cmol_c/L)	Cl^- (cmol_c/L)	$\text{SO}_4 / \text{Cl}^-$
0 – 10	2,3	0,20	25,42	0,0079	2,7	1,99	15,25	0,130761
10 – 20	4,5	1,48	18,12	0,0817	5,0	0,33	21,00	0,015826
20 – 30	3,5	3,87	14,37	0,2690	7,5	5,23	29,00	0,18024
30 - 40	20,5	2,48	32,50	0,0762	12,0	6,82	33,12	0,206137

Os resultados demonstraram valores menores de salinidade e sulfato em superfície, com aumento gradativo com a profundidade em ambas as áreas. A relação entre sulfatos e cloretos demonstrou valores maiores que 0,05 em quase todas as profundidades (com exceção da profundidade de 0 a 10 cm da área de *U. cordatus* e da profundidade 10 a 20 cm da área de *U. maracoani*), o que indica oxidação do solo.

3.5 Discussão

Neste estudo a maior quantidade de tocas por metro quadrado foi representada por *Uca maracoani* em relação à *Ucides cordatus*, e está relacionada à maior densidade de indivíduos avistada durante a coleta dessa espécie no local, além do fato de seu tamanho corporal ser cerca de 3 vezes menor do que dos *U. cordatus*. Nos manguezais, a ação de construção de tocas pelos caranguejos acarreta a mistura de camadas sedimentares, podendo causar efeitos consideráveis, uma vez que estes animais migram para até cerca de 40 cm abaixo da superfície (CANNICCI *et al.*, 2008). Em períodos de maré alta, estes crustáceos se enterram em tocas, o que permite uma circulação de água alterando as condições físico-químicas dos sedimentos lamosos estuarinos (MCHENGA; MFILINGE; TSUCHIYA, 2007).

Os menores valores de pH na área A em relação ao solo com *Uca*, podem indicar uma maior oxidação da fração pirítica na área A provocada pela abertura de tocas maiores pelo caranguejo *U. cordatus*, uma vez que a oxidação das formas reduzidas de enxofre provoca a acidificação dos solos (OTERO *et al.*, 2006; OTERO; CALVO; MACÍAS, 2006). Esse fato corrobora as observações de Canfield, Thamdrup e Hansen (1993), os quais consideram que o processo de oxidação de sulfetos ferro (AVS, pirita) se encontra constantemente ativo em ambientes de sedimentos marinhos, podendo ser desencadeado por agentes físicos, como as marés, e principalmente por agentes biológicos, como as plantas e caranguejos, ou mesmo pelas duas juntas.

Os valores de Eh parecem corroborar esta existência de condição mais oxidante na área A com caranguejos *Ucides cordatus*, entretanto essa diferença não foi significativa (p valor > 0,05).

Diversos trabalhos demonstram uma correlação negativa e altamente significativa entre os valores de pH e Eh do solo (MARCHAND *et al.*, 2004; FERREIRA *et al.*, 2007a; OTERO *et al.*, 2009). Os resultados encontrados, entretanto, não demonstraram essa correlação expressiva entre o pH e o Eh em nenhuma das duas áreas, o que pode ser explicado pelo fato dos valores de Eh expressarem somente as condições dominantes no sistema, mas não aquelas que podem acontecer em determinados microsistemas como os canais realizados pelos caranguejos no solo.

A correlação entre C total e o N total não foi significativa (p valor > 0,05) nas duas áreas, indicando que a origem da maior parte do N presente nestes solos não é orgânica. Da mesma forma a correlação entre o Carbono e enxofre (S) não foi significativa, o que pode

indicar que uma quantidade importante de S inorgânico pode derivar dos processos de sulfato redução que acontece nestes solos. Apesar dos altos valores do Eh na área, as quantidades de Fe pirítico e valor de DOP demonstram que a sulfato redução é um processo ativo nos solos estudados, principalmente nos da área B.

De forma geral os baixos valores para os três compostos (C:N:S) podem ser explicados na área A pela degradação de matéria orgânica por *Ucides cordatus* através do consumo de resíduos vegetais (NORDHAUS; WOLFF, 2007). A degradação mediada pela atividade de caranguejo-uçá é 2,4 vezes mais rápida do que aquela que ocorre na superfície do solo (SCHORIES *et al.*, 2003). Na área B a explicação para os baixos valores encontrados para C, N e S pode estar relacionada a alta pluviosidade registrada para a época de coleta (629 mm no mês de abril de 2009), a qual provavelmente provocou o transporte desses compostos para outras áreas, além de trazer sedimentos que alteram a composição e concentrações naturais dos mesmos (KRISTENSEN *et al.*, 2000). Os baixos valores de C, N e S nas duas áreas podem estar relacionados também à maior frequência de inundação. Nos bosques de franja a renovação é grande e o material vegetal é sempre lavado pelos corpos d'água.

A análise granulométrica das duas áreas demonstrou que a área de *Ucides cordatus* tem composição mais argilosa, diferentemente da área com *Uca maracoani* que é composta principalmente por areia. Esses resultados corroboram a composição dos substratos descritos em outros trabalhos para áreas de Uçá (CASTILHO-WESTPHAL *et al.*, 2008) e de *Uca* (MASUNARI, 2006).

As variações de salinidade e da relação sulfatos/cloretos não foram significativas ($p > 0,05$), entretanto percebe-se uma tendência em aumentar suas concentrações com o aumento da profundidade, o que está relacionado à maior diluição de sais em superfície devido ao arrasto pelas águas de maré e de chuvas. A relação sulfato cloreto demonstrou que em quase todas as profundidades predominam condições oxidantes, o que está de acordo com os valores de Eh obtidos.

Os valores obtidos nas duas áreas para o Ferro associado a carbonatos (F2) foram mais elevados superficialmente, com valores progressivamente menores em subsuperfície. Essa variação entre as profundidades pode ser explicada pela observação de uma grande quantidade de conchas e restos de exoesqueleto de caranguejos e outros crustáceos na superfície do solo das duas áreas. Para essa fração de ferro, não foram detectadas diferenças consideráveis entre as duas áreas.

As altas concentrações óxidos de ferro (F3, F4 e F5) apresentadas nas duas áreas podem ser explicadas pela atividade de construção de tocas pelos dois crustáceos, as quais fazem surgir “micro-sítios” diferenciados no solo do seu entorno (GUTIÉRREZ *et al.* 2006). A construção desses canais promove a drenagem das águas mais superficiais e subsequente difusão do oxigênio atmosférico para dentro do solo (KRISTENSEN *et al.*, 2008). Nesses micro-ambientes das tocas, devido ao maior contato com o ar, pode ocorrer a oxidação da pirita, assim como de outros sulfetos de Fe menos estáveis (como o FeS). Ferreira *et al.* (2007a) encontraram concentrações elevadas de oxihidróxidos de Fe, tanto em superfície como em profundidade em manguezais do sudeste paulista. Sua presença pode ser entendida como consequência da oxidação da pirita, o que pode favorecer a formação de lepidocrocita (γ -FeOOH) e de goethita (α -FeOOH) (LUTHER *et al.*, 1991). Zhang e Evangelou (1996), por sua vez, encontraram a presença de formas pouco cristalinas de ferridrita em torno dos cristais de pirita quando esta se encontra submetida a meios oxidantes.

Um resultado a ser destacado foi a ocorrência de menores concentrações de óxidos de ferro nas frações ferridrita (F3), lepidocrocita (F4) e goethita (F5) na área com *Uca maracoani* em relação à área com *Ucides cordatus*. Era esperado que a presença de maior quantidade de tocas observadas na área B (o que indica também um maior número de indivíduos) demonstra-se maior movimentação e oxigenação do solo pelos caranguejos do gênero *Uca* em relação à área com caranguejos Uçá. Entretanto, tanto os valores de Eh quanto da relação sulfato/cloreto demonstraram o oposto, com condições mais oxidantes na área A.

O caranguejo *Ucides cordatus* apresenta tocas maiores em largura (devido ao maior tamanho corporal) e profundidade (variando de 50 cm a 2,00 m) em relação ao *Uca maracoani*, de forma que seus canais no solo devem proporcionar maior difusão de oxigênio nos perfis verticais do solo e, conseqüentemente favorecer a formação de óxidos de ferro na área A, mesmo apresentando menor quantidade de tocas e indivíduos. Da mesma forma, essa característica explica as menores concentrações de ferro pirítico e de valores de DOP registrados na área A em relação a área B.

Outra explicação possível é demonstrada pela variação considerável entre áreas da porcentagem de areia no solo (p valor = 0,0107). Em solos mais argilosos como os da área A os conteúdos de óxidos de ferro são geralmente superiores, o que também explicaria as maiores concentrações destas frações na área.

Na área B, por outro lado, os valores de F6 e DOP, principalmente nos primeiros 30 cm, foram cerca de três vezes maiores quando comparados aos da área A. A distribuição

mais homogênea desses parâmetros em profundidade pode estar relacionada à mobilização do solo e a bioturbação pelos caranguejos, provocando a presença de pirita em superfície. De fato, os caranguejos do gênero *Uca* apresentam comportamento alimentar e de limpeza das tocas característicos (LIM, 2006), no qual após a maré alta os indivíduos retiram os restos de alimento, excretas e detritos ricos em matéria orgânica do fundo da toca e deposita-os em montículos fora de suas galerias (BOTTO; IRIBARNE, 2000). Dessa forma ocorre uma mobilização de sedimentos do fundo da tocas (geralmente localizadas entre 40 a 50 cm de profundidade) para a superfície.

3.6 Conclusão

As concentrações de óxidos de ferro e do ferro reativo apresentaram-se superiores nos solos sob a presença de caranguejos *Ucides cordatus*, enquanto que para o DOP e o ferro pirítico foram registrados maiores valores na área sob o efeito de *Uca maracoani*.

Os solos sob efeito dos caranguejos *Uçá* apresentaram características mais oxidantes, o que está de acordo com o esperado para solos de manguezais sob efeito da fauna. Na área com caranguejos do gênero *Uca*, por outro lado, devido à presença de maior densidade populacional observada na área, além de maior quantidade de tocas, indicando maior movimentação e oxigenação do solo, era esperada uma predominância das formas oxidadas de ferro e menores concentrações de ferro pirítico nesses ambientes. O efeito inverso demonstrado pelos resultados encontrados sugere que o efeito oxidante sobre o solo do caranguejo *Ucides cordatus* pode ser maior do que o apresentado pelos caranguejos *Uca maracoani*.

Conclui-se, assim, que a bioturbação afeta a biogeoquímica do ferro e enxofre desses ambientes, entretanto esse efeito deve variar entre as espécies de caranguejos aí presentes.

REFERÊNCIAS

- BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal Science**, v.268, p.1-23, 1970.
- BOTTO, F.; IRIBARNE, O. Contrasting effects of two burrowing crabs (*Chasmagnathus granulata* and *Uca uruguayensis*) on sediment composition and transport in estuarine environments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, 51, p. 141-151, 2000.
- BRANCO, J. O. Aspectos bioecológicos do caranguejo *ucides cordatus* (linnaeus 1763) (Crustacea, Decapoda) do manguezal do Itacorubi, Santa Catarina, BR. **Arq. Biol. Tecnol.** 36 (1): 133-148, 1993.
- BRIGHT, D. B.; HOGUE, C. L. **A synopsis of the burrowing land crabs of the world and list of their arthropod symbionts and burrow associates**, Los Angeles – USA: Natural History Museum, n° 220, 1972.
- CANFIELD, D.E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J.W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.57, p.3867-3883, 1993.
- CANNICCI, S.; BURROWS, D.; FRATINI, S.; SMITH III, T.J.; OFFENBERG, J.; DAHDYOUH-GUEBAS, F. Faunal impact on vegetation structure and ecosystem function in mangrove forests: A review. **Aquatic Botany.**, vol. 8, p.186–200. 2008.
- CASTILHO-WESTPHAL, G.G; OSTRENSKY, A.; PIE, M.R.; BOEGER, W.A. The state of the art of the research on the mangrove land crab, *Ucides cordatus*. **Archives of Veterinary Science.**, vol.13, n.2, p.151-166. 2008.
- CEARÁ. Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Perfil Básico Municipal de Aracati**. Fortaleza. 2006.
- COGERH. **Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos**. Disponível em: <<http://www.cogerh.com.br/monit/boletim/boletim.asp>>. Acessado em 23 de Junho de 2009 as 14:00h.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

FERREIRA, T. O. ; OTERO, X. L.; VIDAL TORRADO, P.; MACIAS, F. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental condition. **Soil Science Society of America Journal**. v. 71, 2007a.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; VIDAL TORRADO, P.; MACIAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. Amsterdam: **Geoderma**. vol. 142, p. 36-46. 2007b

FORTÍN, D.; LEPPARD, G.G.; TESSIER, A. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.57, p.4391-4404, 1993.

GIBLIN, A. Pyrite formation in marshes during early diagenesis. **Geomicrobiol. Journal**., vol. 6, p. 77–97. 1988.

GRAPHPAD SOFTWARE. **Graphpad Prism version 5.00 for Windows**, San Diego California USA, www.graphpad.com?, 2007.

GUTIÉRREZ, J.L.; JONES, C.G.; GROFFMAN, P.M.; FINDLAY, S.E.G.; IRIBARNE, O.O.; RIBEIRO, P.D.; BRUSCHETTI, C.M. The contribution of crab burrow excavation to carbon availability in surficial saltmarsh sediments. **Ecosystems**., vol.9, p.647–658. 2006.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. **Marine Chemistry**, v.29, p.119-114. 1990.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Diagnóstico da atividade de carcinicultura no Estado do Ceará**.Fortaleza, 2005.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística . **Diagnóstico ambiental da bacia do rio Jaguaribe**. Diretrizes gerais para a ordenação territorial. Salvador. 1999.

KRISTENSEN, E. Mangrove crabs as ecosystem engineers; with emphasis on sediment processes. **Journal of Sea Research**., vol. 59., p. 30–43. 2008.

KRISTENSEN, E.; ANDERSEN, F.O.; HOLMBOE, N.; HOLMER, M.; THONGTHAM, N. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the Bangrong mangrove area, Phuket, Thailand. **Aquatic Microbial Ecology**., Oldendorf Luhe, v. 22, p. 199-213, 2000.

KRISTENSEN, E.; BOUILLON, S.; DITTMAR, T.; MARCHAND, C. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. **Aquatic Botany.**, vol. 89, p. 201-209. 2008.

LACERDA, L. D.; ITTEKKOT, V.; PATCHINEELAM, S. R. Biogeochemistry of Mangrove Soil Organic Matter: a Comparison Between *Rhizophora* and *Avicennia* Soils in South-eastern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science.**, vol. 40, p. 713–720. 1995.

LIM, S.S.L. Fiddler crab burrow morphology: how do burrow dimensions and bioturbative activities compare in sympatric populations of *Uca vocans* (Linnaeus, 1758) and *U. annulipes* (H. Milne Edwards, 1837)? **Crustaceana.**, vol. 79, p.525–540.2006.

LUTHER, G.W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. **Geochimica Cosmochimica Acta**, vol.55, p.2839-2849. 1991.

MARCHAND, C.; BALTZER, F.; LALLIER-VERGÈS, E.; ALBÉRIC, P. Pore-water chemistry in mangrove sediments: Relationship with species composition and developmental stages (French Guiana). **Marine Geology**, Amsterdam, vol. 208, p. 361 - 381, 2004.

MASUNARI, S. Distribuição e abundância dos caranguejos *Uca* Leach (Crustacea, Decapoda, Ocypodidae) na Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia.**, vol. 23 (4), p.901–914. 2006.

MCHENGA, I. S.S.; MFILINGE, P.L.; TSUCHIYA, M. Bioturbation activity by the grapsid crab *Helice formosensis* and its effects on mangrove sedimentary organic matter. **Estuarine, Coastal and Shelf Science.**, vol. 73, p. 316-324. 2007.

NORDHAUS, I.; WOLFF, M. Feeding ecology of the mangrove crab *Ucides cordatus* (Ocypodidae): food choice, food quality and assimilation efficiency. **Marine Biology**, v. 151, n. 5, 07p. 1665-1681. 2007.

OTERO, X.L., CALVO, R., MACÍAS, F. Sulphur partitioning in sediments and biodeposits below mussel rafts in the ría of Arousa in the ría de Arousa (Galicia. NW Spain). **Mar. Environ. Res.**, vol. 61, p.305–325. 2006.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O; HUERTA-DÍAZ, M.A.; PARTITI, C.S.M.; SOUZA JR., V.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, P. Geochemistry of iron and manganese in soils

and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia — SP, Brazil). **Geoderma.**, vol. 148, p. 318–335. 2009.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, P. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). **Applied Geochemistry.**, vol. 21, p. 2171–2186. 2006.

OTERO, X.L.; MACÍAS, F. Soil phase iron in high salt marsh soils in relation to redox potential. **FEB**, 10(8):674-678. 2001.

SCHORIES, D.; BARLETTA-BERGAN, A.; BARLETTA, M.; KRUMME, U.; MEHLIG, U.; RADEMAKER, V. The keystone role of leafremoving crabs in mangrove forests of North Brazil. **Wetlands Ecology and Management**, v. 11, p. 243–255. 2003.

WALTERS, B. B.; RÖNNBÄCK, P.; KOVACS, J. M.; CRONA, B.; HUSSAIN, S. A.; BADOLA, R.; PRIMAVERA, J. H.; BARBIER, E.; DAHDOUH-GUEBAS, F. Ethnobiology, socio-economics and management of mangrove forests: A review. **Aquatic Botany.**, vol. 89, p. 220–236. 2008.

TANAKA, M. O.; MAIA, R. C. Shell morphological variation of *Littoraria angulifera* among and within mangroves in NE Brazil. **Hydrobiologia** v.559, p.193–202, 2006.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v.51, p.844-855,1979.

ZHANG, Y.L.; EVANGELOU, V.P. Influence of iron oxide forming conditions on pyrite oxidation. **Soil Science.**, vol. 161, n. 12, p.852-864, 1996.

4 VARIAÇÃO SAZONAL NA BIOGEOQUÍMICA DO FERRO EM SOLOS DE MANGUEZAL SOB ATIVIDADE DE CARANGUEJOS UÇÁ (*UCIDES CORDATUS*) NO MANGUEZAL DO RIO JAGUARIBE, CEARÁ, BRASIL.

RESUMO

Os manguezais são ecossistemas estuarinos de elevada biodiversidade e com características peculiares como alta salinidade e solos constantemente submetidos às inundações, as quais provocam alterações físico-químicas como queda do potencial redox, o aumento dos valores de pH e alteração na biogeoquímica de diversos metais. As condições anóxicas comuns nos solos de manguezais favorecem os processos de sulfato redução, com conseqüente formação de pirita. Entretanto, esse padrão pode ser influenciado tanto por fatores ambientais, como temperatura e pluviosidade, quanto por fatores biológicos, como as raízes de plantas e a atividade da fauna. Nesse sentido, o caranguejo *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) destaca-se tanto por sua dispersão geográfica quanto por sua importância econômica e ecológica de mobilização de sedimentos e construção de canais que alteram as condições oxi-redutoras no perfil vertical do solo. A necessidade de estudos que avaliem as alterações provocadas por esses animais e pelas mudanças climáticas na biogeoquímica dos metais são fundamentais, principalmente em estuário marcados pela forte sazonalidade como os encontrados no Nordeste brasileiro. Dessa forma realizou-se um estudo das concentrações das frações de ferro (ferro reativo e ferro pirítico) e do grau de piritização (DOP), avaliando sua mudança entre os períodos chuvoso e seco de um manguezal do rio Jaguaribe, localizado próximo a cidade de Aracati – CE. Amostras de solo foram coletadas durante os meses de maio de 2009 (período chuvoso) e dezembro do mesmo ano (período seco) de forma a se analisar por extração seqüencial as diferentes frações de Fe presente nele. Complementarmente foram realizadas análises de pH, Eh, salinidade, relação sulfato-cloreto,, além da contagem de tocas de caranguejos Uçá entre os dois períodos. Os resultados demonstraram uma forte variação das concentrações de ferro entre as estações, com o aumento de óxidos de ferro e diminuição de ferro pirítico e do valor DOP no período seco. Os valores de pH, Eh, relação sulfato-cloreto demonstraram uma maior oxidação também na época seca, a qual pode ser explicada tanto pelo aumento da evaporação das águas superficiais quanto pela maior quantidade de tocas registradas no período.

Palavras-Chave: Ecossistema de mangue. Variação sazonal. Período chuvoso. Período Seco. Caranguejos. *Ucides cordatus*. Extração seqüencial de Fe.

ABSTRACT

Mangroves are estuarine ecosystems of high biodiversity and unique characteristics such as high salinity and soil constantly subjected to flooding, which induce physicochemical changes as a drop in redox potential, increase in pH values and changes in the biogeochemistry of different metals. The common anoxic conditions in mangrove soils favor the processes of sulfate reduction, resulting in the formation of pyrite. However, this pattern may be influenced by environmental factors such as temperature and rainfall, and by biological factors, like the roots of plants and wildlife activity. In this sense, the crab *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) is remarkable both for its geographical dispersion and for his economic and ecological importance of sediment mobilization and construction of canals that alter the oxidation-reducing conditions in the vertical profile of the soil. The necessity of studies that evaluate the changes caused by these animals and climate change on the biogeochemistry of metals are essential, especially in estuary characterized by strong seasonality as those found in Northeast Brazil. Thus we carried out a study of the fractional concentrations of iron (reactive iron and iron pyrite) and the degree of pyritization (DOP), evaluating its change between wet and dry seasons of a mangrove of the river Jaguaribe, located near the city of Aracati - CE. Soil samples were collected during the months of May, 2009 (rainy season) and in December the same year (dry season) to be analyzed by sequential extraction of the different fractions of iron present in it. In addition, analysis of pH, Eh, salinity, sulfate-chloride ratio had been made, in addition to counting of crab burrows between the two periods. Finally, data of the rainfall during the year of 2009 were collected in politics agencies. The results showed a strong variation in iron concentrations between seasons, with the increase of iron oxides and reduction of iron pyrite and the DOP values in the dry season. The values of pH, Eh, sulfate-chloride ratio showed a higher oxidation also in the dry season, which can be explained both by increased evaporation of surface water as the highest amount of burrows recorded in the period.

Keywords: Mangrove ecosystem. Seasonal variation. Rain season. Dry season. Crabs. *Ucides cordatus*. Sequential extraction of iron

4.1 Introdução

Os manguezais são ecossistemas costeiros tropicais funcionalmente complexos que se desenvolvem em áreas de estuário, localizando-se em zona de interseção entre águas doces de rios e águas salgadas dos mares. Essas florestas de mangue estão distribuídas em quatro continentes e, no Brasil, ocupam cerca de 92% da linha da costa. Possuem elevada biodiversidade, composta por árvores e arbustos com grande tolerância a água salgada ou salobra e por animais tipicamente residentes dessas regiões (WALTERS *et al.*, 2008).

Dentre esses animais, o caranguejo *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) é uma espécie de crustáceo semiterrestre exclusiva de áreas de manguezal, com distribuição ampla nas Américas, indo do Atlântico Ocidental, da Flórida (EUA) até Laguna, Santa Catarina (Brasil) (MELO, 1996). Os caranguejos Uçás, como são popularmente conhecidos, possuem expressiva importância econômica, (FAUSTO-FILHO 1968, JANKOWSKY; PIRES; NORDI, 2006), servindo como fonte de alimento e renda para as populações ribeirinhas e litorâneas (GLASER; DIELE 2004). Além disso, desempenha papel ecológico fundamental no ecossistema manguezal, atuando no fluxo energético (CONDE *et al.*, 2000, WOLF; KOCH; ISAAC, 2000), no processamento de detritos de serrapilheira (NORDHAUS; WOLFF; DIELE 2006; PROFFITT; DEVLIN, 2005), na bioturbação do sedimento (AMOUROUX; TAVARES, 2005), na ciclagem do carbono (LEE, 2008) e na biogeoquímica de metais do solo (CANNICCI *et al.*, 2008; PENHA-LOPES *et al.*, 2009).

Os solos desse ambiente possuem características específicas que os distinguem dos solos de outras localidades. A inundação a que são frequentemente submetidos é responsável por importantes alterações físico-químicas que causam a queda do potencial redox, o aumento dos valores de pH, mudanças drásticas no equilíbrio de minerais e na dinâmica de elementos como o ferro e o enxofre (PONNAMPERUMA, 1972). Além disso, podem servir muitas vezes como um dreno para contaminantes, ou como um tampão natural que controla o transporte de *elementos* químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (OTERO *et al.*, 2006).

Em condições anóxicas, como a dos solos de manguezais, a maioria dos sulfetos metálicos é pouco solúvel e estável (KRAUSKOPF, 1956), sendo a pirita considerada o produto final mais estável da redução dos sulfatos (HOWARTH, 1984). As formas mais estáveis dos metais bivalentes em solos de meios estuarinos são os sulfetos insolúveis (CdS,

HgS, NiS, CuS, ZnS, PbS) devido às condições anóxicas presentes nesses solos (MUCHA; VASCONCELOS; BORDALO, 2005).

Alterações temporais e variações sazonais acentuadas do regime de chuva, como ocorrem na região do semi-árido brasileiro, podem ocasionar oxidação da pirita devido a substituição de parte da água no solo por gás oxigênio durante a estação seca, com conseqüente aumento da liberação dos metais associados, aumentando desta maneira sua disponibilidade (MORSE, 1994). Dessa forma, o estudo da biogeoquímica do ferro no solo exige o conhecimento das suas principais formas, combinação e prováveis transformações no ambiente (CIDU; BIDDAU, 2007).

Apesar da importância de estudos que caracterizem a disponibilidade dos metais em solos de manguezais para sua melhor preservação, estes ainda são muito escassos no Brasil, resumindo-se praticamente ao sudeste do país, marcado pelo clima tropical úmido (PRADA-GAMERO; VIDAL-TORRADO; FERREIRA, 2004; FERREIRA, 2002; FERREIRA *et al.*, 2007a, FERREIRA *et al.*, 2007b).

O estado do Ceará se destaca na região nordeste como aquele que apresenta as maiores áreas cobertas por solos de mangue, chegando a 18.505 hectares. Estas áreas de mangue se encontram em uma região marcada por clima predominantemente semi-árido (média anual de precipitação de 800 mm) e por um baixo aporte de água doce nos estuários, o que condiciona uma grande sazonalidade (SEMACE, 2004).

Dessa forma, ressalta-se a necessidade de estudos que avaliem a variação sazonal da biogeoquímica de Fe entre os períodos chuvoso e seco nos solos de manguezais da região Nordeste. Este trabalho teve por objetivo realizar uma análise das diferentes frações de ferro e do grau de piritização em solos sob a influência do caranguejo *Ucides cordatus* no manguezal do rio Jaguaribe durante a estação chuvosa e seca, buscando-se verificar os efeitos da variação desses compostos em resposta às flutuações físico-químicas nos dois períodos.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Descrição da Área de estudo

O ponto de amostragem foi escolhido previamente de forma a evidenciar uma área com caranguejos *Ucides cordatus*, a qual foi denominada Área A (Figura 01), com Coordenadas 04°28'35,0" S e 37°46'43,3" W.

O estudo foi realizado no estuário da bacia do Jaguaribe que se encontra em sua quase totalidade dentro dos limites do Estado do Ceará, com ínfima parcela estendendo-se ao sul para o Estado de Pernambuco. Ocupa uma área da ordem de 75.669 km², situando-se entre as coordenadas de 4°30' e 7°45' de latitude sul e 37°30' e 41°00' de longitude oeste (IBGE, 1999). A grande Bacia do Jaguaribe é sub-dividida em três bacias menores: Bacia do Alto Jaguaribe, Bacia do Médio Jaguaribe e Bacia do Baixo Jaguaribe, sendo a área de estudo localizada nesta última, próximo ao município de Aracati (Figura 1)



Figura 01 – Imagem de satélite da Bacia do Baixo Jaguaribe (figura maior), obtida através do programa Google Earth versão 5.0, mostrando a localização cidade de Aracati e da área de estudo (Área A) Na figura menor está a localização geográfica da cidade de Aracati no mapa do Ceará. (COGERH, 2009)

O rio Jaguaribe e seus tributários percorrem uma região dominada, basicamente, pelas formações vegetais da Savana Estépica (Caatinga) e Estepe-Floresta Estacional (IBGE, 1999).

O clima da região do Baixo Jaguaribe, segundo a classificação do IBGE consiste de tropical quente semi-árido com pluviometria média de 982,6 mm e período chuvoso de janeiro a abril. De acordo com a classificação de Köppen, é um clima do tipo Aw (tropical chuvoso) de pluviosidade média de 935,9 mm e temperaturas médias de 26°C a 28°C.

O estuário do rio Jaguaribe possui uma extensão de 36 km e ocupa uma área de aproximadamente 641.216 km², sendo limitada a montante pela barragem de Itaiçaba. A região é marcada pela presença de mangues em distintas fases de desenvolvimento e regeneração, devido principalmente, aos impactos relacionados à atividade da carcinicultura. Espécies como *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaueriana* são de ocorrência comum no estuário. Nestes locais o regime de maré se destaca por ser semi-diurno com amplitudes que variam entre 1,4 e 2,6 metros para as marés de quadratura e sizígia, respectivamente (TANAKA; MAIA, 2006).

O relevo é marcado pela presença de Planícies Litorâneas e Tabuleiros Pré-Litorâneos (CEARÁ, 2006). As formas de relevo mais comuns da Bacia do Jaguaribe são os dissecados ou escavados com diversos níveis de aprofundamento, obedecendo, de uma maneira geral, a orientação estrutural SO-NE, sendo isto mais notável no Planalto Sertanejo. Áreas planas ocorrem em toda a bacia, porém isoladas entre si, como a Chapada do Araripe, a Planície do Jaguaribe, os Tabuleiros do Baixo Jaguaribe, os Tabuleiros Costeiros, a Depressão de Iguatu e a Chapada do Apodi. Não constituem grandes extensões, mas são extremamente importantes do ponto de vista econômico (IBGE, 1999).

Os solos são geralmente pouco profundos, pedregosos, com fertilidade média a alta. As principais ocorrências são de Podzólicos Vermelho-Amarelos eutróficos, Solos Litólicos eutróficos, Planossolos Solódicos e Bruno Não Cálcicos (CEARA, 2006).

4.2.2 Precipitação

Os dados pluviométricos referentes as precipitação mensais do período chuvoso (de janeiro a junho) e do período seco (de julho a dezembro) do ano de 2009 (Figura 02), assim como a série histórica pluviométrica da região (Figura 03) foram obtidos no site da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME, 2010) para o posto de Icapuí. Este ponto foi escolhido pela maior proximidade a área de estudo, o que expressa com

mais veracidade e precisão o regime de chuvas na área de estudos. As coletas foram realizadas em dias com ausência de chuvas, ou com baixas precipitações.

O período chuvoso começa em janeiro e vai até o final de junho, enquanto o período seco começa em julho e se estende até o final de dezembro.

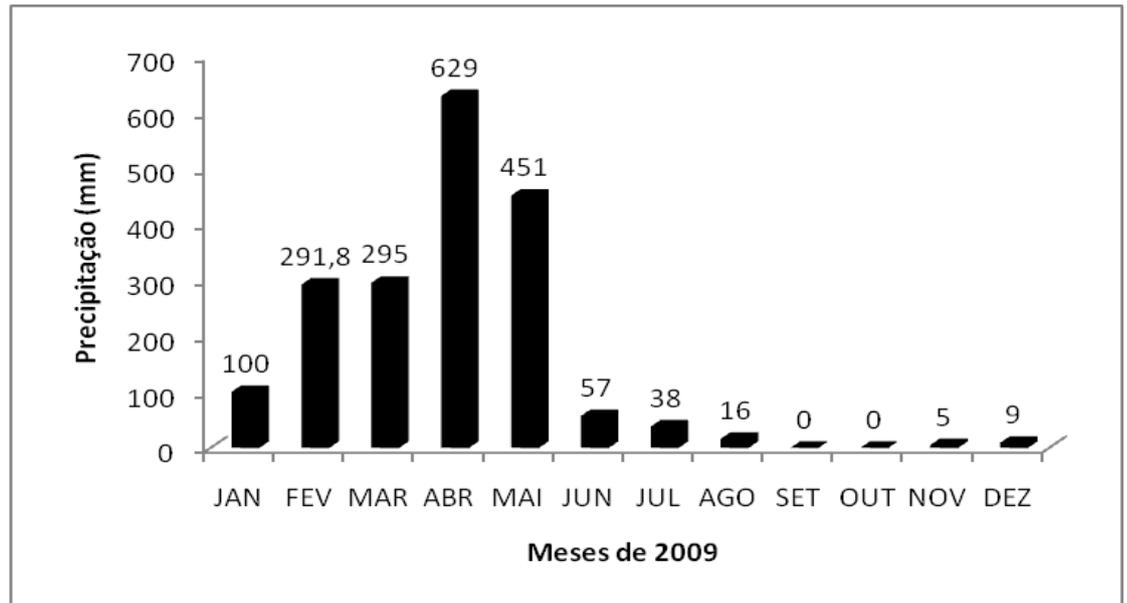


Figura 02 – Pluviosidade mensal para o ano de 2009 na área de estudo (FUNCEME, 2010).

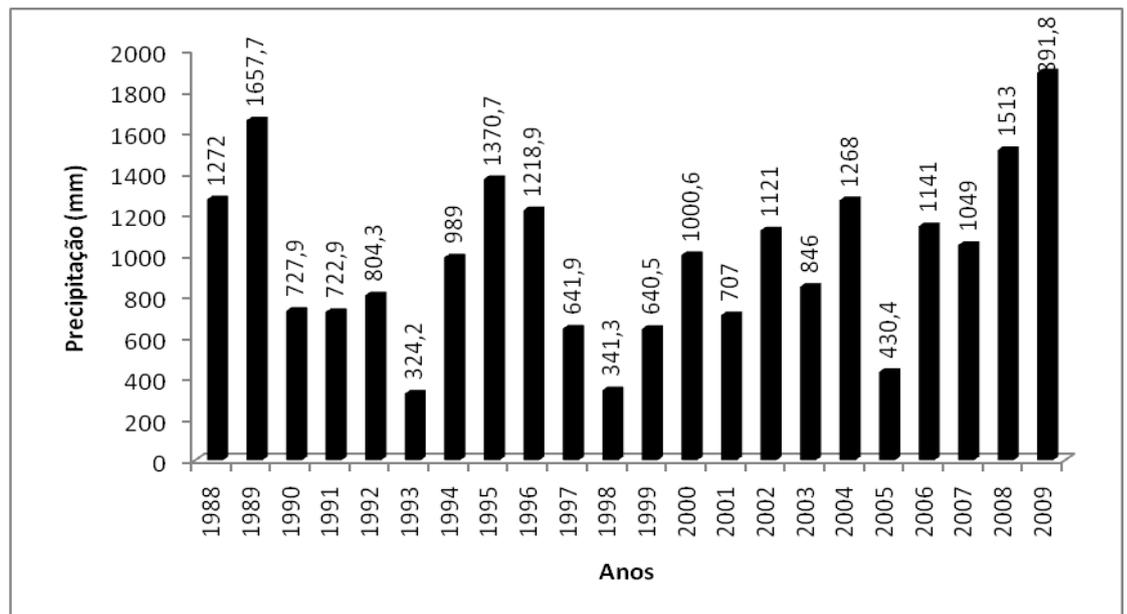


Figura 03 – Série Histórica de Pluviosidade para a área de estudo (FUNCEME, 2010).

4.2.3 Etapas de campo

4.2.3.1 Contagem de tocas

Durante os o período chuvoso foram delimitadas três parcelas quadradas de 1m² nas quais foram identificadas e contabilizadas o número de tocas abertas de caranguejos *Ucides cordatus* existentes na área, repetindo a mesma contagem durante o período seco.

Todas as etapas de amostragem de solos foram realizadas durante os períodos de maré baixa. As coletas foram realizadas na área de manguezal descrita, em região sem raízes de plantas e localizada entre o corpo d'água e um bosque de vegetais do gênero *Avicenia*, no mês de maio de 2009 (estação chuvosa) e no mês de dezembro do mesmo ano (período seco).

4.2.3.2 Amostragem dos solos de manguezal

Em cada mês de coleta foram coletadas amostras indeformadas com tubos de policarbonato (0,05 m de diâmetro interno e 0,5 m de comprimento) acoplados a um amostrador de sedimentos. Neste caso, as amostras foram coletadas em triplicata (03 tubos em cada ponto de amostragem) e os tubos com amostra foram fechados hermeticamente, mantidos sob refrigeração (caixa de isopor; aproximadamente 4 °C) e transportados em posição vertical até o laboratório. No laboratório as amostras foram seccionadas (0 a 0,10; 0,10 a 0,20; 0,20 a 0,30; 0,30 a 0,40 m.) e congeladas até o momento da análise. Adicionalmente, amostras semi-deformadas dos solos de manguezais foram coletadas com um amostrador especial para substratos inundados (tubo cilíndrico de inox semi-aberto com 0,07 m de diâmetro e 0,9 m de comprimento). As amostras coletadas foram estratificadas nas profundidades de 0 a 0,20, 0,30 a 0,50 e 0,60 a 0,80 m, sendo posteriormente secas ao ar, passadas por peneiras de abertura de malha de 2,0 mm e armazenadas para análise.

4.2.3.3 Medição de variáveis físico-químicas

O potencial de oxi-redução (Eh) e o pH de todas as amostras foram medidos no campo com aparelhos portáteis. As leituras finais de Eh, obtidas com um eletrodo de platina, corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV) enquanto as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro calibrado com soluções

padrão de pH 4,0 e 7,0. As medidas foram feitas depois de decorridos dez minutos de equilíbrio entre as amostras e os eletrodos.

4.2.4 Procedimentos analíticos

4.2.4.1 Processos analíticos gerais

Os aparelhos de campo e de laboratório utilizados, durante a retirada e durante as determinações das variáveis, foram lavados com uma solução de HCl (1%) durante uma noite e posteriormente enxaguados com água destilada e água ultrapura (Milli-Q). As concentrações estão expressas em peso seco. O conteúdo de umidade das amostras foi determinado a partir das amostras secas a 105°C até peso constante. As concentrações de Fe foram determinadas com um aparelho de leitura por absorção atômica ICP-OES (marca Perkin-Elmer). As soluções de “branco” e os padrões, assim como as diferentes soluções utilizadas, foram preparadas sempre com água ultrapura e com reagentes de alta qualidade.

4.2.4.2 Extração seqüencial de Ferro

A extração seqüencial permite a obtenção de dados da especiação geoquímica do Fe e S nos solos de mangue. Este método de fracionamento foi derivado de uma combinação dos métodos propostos por Tessier, Campbell e Bisson (1979), Huerta-Díaz e Morse (1990) e Fortín, Leppard e Tessier (1993). Este procedimento, específico para ambientes redutores, traz a vantagem de gerar informações, reconhecidamente, mais úteis do que a simples medida de teores totais. A combinação dos métodos descritos permitirá diferenciar seis frações distintas operacionalmente definidas como:

- g) *F1 - Fe trocável*: foram extraídos através de 30 mL solução de cloreto de magnésio 1M e pH 7,0 (ajustado com hidróxido de sódio 0.1M), agitadas por 30 minutos e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.
- h) *F2 - Fe associado aos carbonatos*: foram extraídos através de 30mL de uma solução de acetato de sódio 1M e pH 5,0 (ajustado com Ác. Acético concentrado) e agitados por 5 horas e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.

- i) *F3 - Fe associado à ferridrita*: foram extraídos através de 30 mL de uma solução de hidroxilamina 0,04M + Ácido Acético 25% (v/v), à 30°C, agitados por 6 horas e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.
- j) *F4 - Fe associado à lepidocrocita*: foram extraídos através de 30 mL de uma solução de hidroxilamina 0,04M + Ác. Acético 25% (v/v), a 96°C, agitados por 6 horas e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.
- k) *F5 - Fe associado à oxihidróxidos de Fe cristalinos (goethita, hematina)*: foram extraídos através de 20 mL de uma solução de citrato de sódio 0,25M + bicarbonato de sódio 0,11M e 3g de ditionito de sódio, à 75°C, agitados por 30 minutos e centrifugadas à 10000 rpm e 4°C, por 30 minutos.
- l) *F6 - Fe associado à pirita*: foram extraídos finalmente utilizando para isso ácido nítrico concentrado. As amostras serão mantidas em agitação durante 2 horas à temperatura ambiente, lavando-se o resíduo com 15 ml de água ultrapura.

Antes de se proceder à extração da fração pirítica, as amostras foram mantidas sob agitação durante 16 horas com 30 mL de HF 10 M para eliminar os metais associados à fração dos silicatos e, posteriormente, durante 2 horas com 10 mL de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) concentrado para eliminar a porção associada à matéria orgânica. Entre cada extração o resíduo foi lavado duas vezes com 20 mL de água destilada desoxigenada.

Através deste procedimento foi possível se determinar o grau de piritização (DOP – *degree of piritization*) do Fe que estabelece a porcentagem de Fe reativo incorporada à fração pirítica (BERNER, 1970). Esta equação estabelece a porcentagem de Fe incorporada na fração pirítica (BERNER, 1970). No presente trabalho o Fe reativo (que pode reagir com sulfetos para formar pirita) é considerado como os oxidróxidos amorfos e pouco cristalinos (OTERO; MACIAS, 2002). Neste, estudo considera-se como Fe reativo a somatória do Fe extraído nas frações F1, F2, F3, F4 e F5. O cálculo de DOP é feito pela equação 01:

$$\text{Equação 01:} \quad \text{DOP} = (\text{Fe} - \text{pirítico} / \text{Fe} - \text{reativo} + \text{Fe} - \text{pirítico}) \times 100$$

As leituras das concentrações de Ferro nas amostras foram realizadas através de um aparelho de absorção atômica.

4.2.4.3 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Enxofre Total

Os teores de carbono orgânico total (COT) Nitrogênio Total (N) e Enxofre total (S) foram determinados por combustão seca em um analisador elementar (Leco CNH-1000) após a eliminação de carbonatos com HCl 6N. As amostras foram passadas previamente em uma peneira de 20cm de diâmetro e malha de 0.053 (n.º 270).

4.2.4.4 Salinidade e relação Sulfato/Cloreto

Para o preparo das amostras pesou-se cerca de 20 g de solo e colocaram-se os mesmo em tubos de centrífuga, aferindo o peso e centrifugando a 5000 rpms durante dez minutos de forma a separar uma solução líquida do restante da fase seca. Essa solução foi utilizada para a determinação dos cloretos, sulfatos e salinidade.

A porcentagem (%) de salinidade das amostras foi obtida através da leitura em refratômetro digital da solução líquida extraída do solo por centrifugação,

Os cloretos e sulfatos foram determinados segundo a metodologia da EMBRAPA (1997). Devido a grande presença de cloretos em solos de manguezais retirou-se uma alíquota da amostra de apenas 1 mL, colocando-a em cápsula de porcelana de 150mL e diluindo para o volume de 25 mL. Em seguida adicionou-se 5 gotas de cromato de potássio, agitando a seguir a solução e titulando-a com AgNO_3 0,05 N até o aparecimento de uma coloração vermelha. O cálculo do cloreto (Cl^-) foi realizado pela equação 02, onde a = Volume (mL) de AgNO_3 gastos na titulação da amostra; b = Volume (mL) de AgNO_3 gastos na titulação da prova em branco; c = Volume (mL) da Alíquota.

Equação 02: Cl^- (cmolc/L) = (a-b) x 5 / c

Os sulfatos também foram determinados retirando-se uma alíquota da amostra de apenas 0,1 mL, diluindo-o para 10 mL com água deionizada. Em seguida adicionou-se 1mL de ácido clorídrico concentrado e uma pitada de cloreto de bário. A leitura desta solução foi realizada em fotocolorímetro e o cálculo da concentração final (em cmolc/L) foi dado pela equação 03, onde onde a = Leitura obtida no fotocolorímetro; b = fator da curva; c = fator de diluição.

Equação 03: SO_4^{2-} (cmolc/L) = a x b x c

4.2.5 Estatística

A diferença entre as concentrações de cada período foi comparada através do teste-t de Student com grau de 95% (valor de p menor que 0,05). Complementarmente foi realizado o teste da Correlação de Pearson entre as concentrações de Fe obtidas e as variáveis físico-químicas. Todas as operações estatísticas foram realizadas pelo programa GraphPad Prism version 5.00 for Windows (GRAPHPAD SOFTWARE, 2007)

4.3 Resultados

4.3.1 Contagem de tocas

Na área foram contabilizadas 12 tocas/m² de *Ucides cordatus* no período chuvoso e 38 tocas/m² no período seco. A profundidade das tocas de Uçá variou entre 50 cm a 1,00m em ambos os períodos.

4.3.2 Variáveis físico-químicas pH e EH

Os valores de pH variaram entre as profundidades na faixa de 6,9 a 7,4 para o período chuvoso e de 6,62 a 6,95 para o período seco, demonstrando em ambos um caráter levemente ácido a neutro (Figura 04 A). Os valores de Eh (Figura 04 B) variaram de 29,0 a 218,0 mV durante o período chuvoso, e de 367,0 a 391,5 mV durante o período seco.

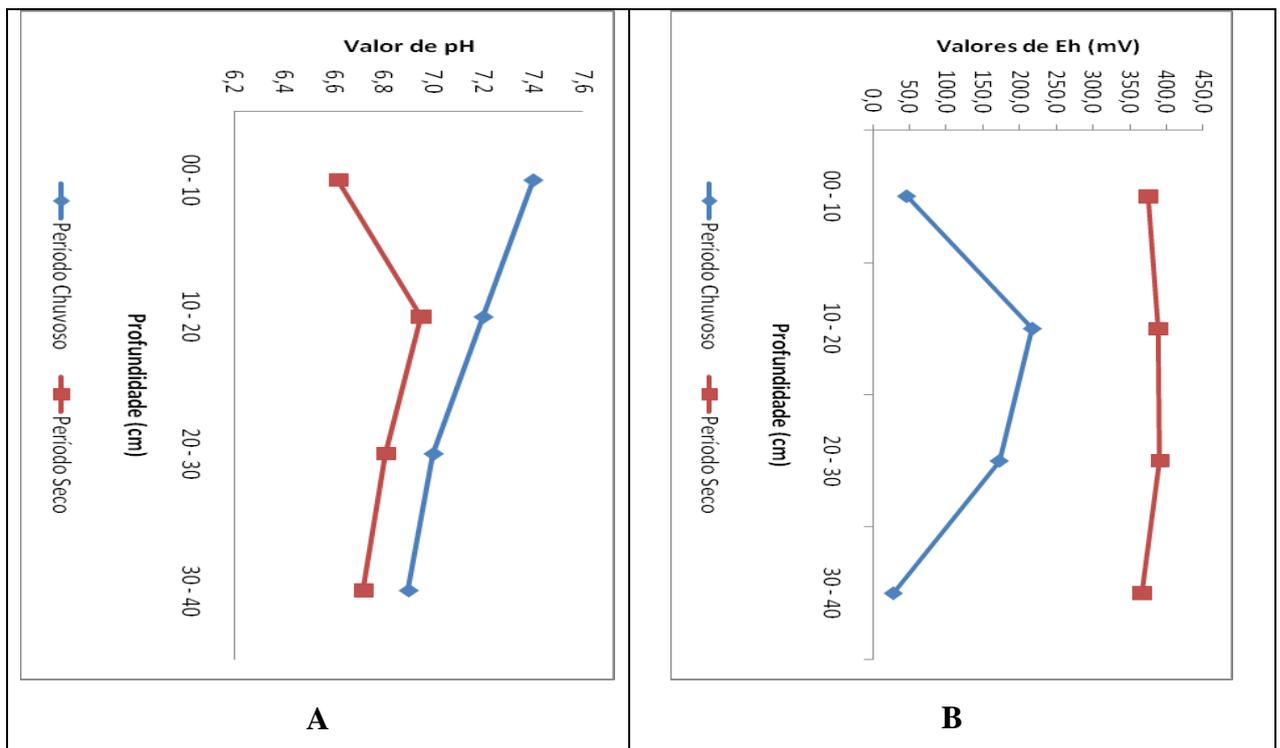


Figura 04 – Gráficos demonstrativos das variações de pH (A) e Eh (B) entre as profundidades do solo nos períodos chuvoso e seco.

4.3.3 Comportamento e distribuição vertical das frações e Fe e grau de piritização (DOP)

As concentrações de Ferro associado a cada fase variaram consideravelmente entre os períodos chuvoso (Figuras 05) e seco (Figura 06), com concentrações médias de ferro total (soma de F1 a F6) de $204 \mu\text{mol g}^{-1}$ para o período chuvoso e de $147 \mu\text{mol g}^{-1}$ para o período seco.

As frações Fe reativo (F1) e ferro carbonato (F2), foram as menos expressivas nos dois períodos, apresentando valores inferiores (valores médios de $0,34 \mu\text{mol g}^{-1}$ para F1 e de $3,91 \mu\text{mol g}^{-1}$ para F2) aos das frações óxidos de ferro (média de $162,89 \mu\text{mol g}^{-1}$) e do ferro pirítico ($4,16 \mu\text{mol g}^{-1}$). O ferro trocável (Figura 07 A) registrou valores médio de $0,33 \mu\text{mol g}^{-1}$ no período chuvoso e $0,38 \mu\text{mol g}^{-1}$ no período seco, enquanto que o Ferro associado a carbonatos (Figura 07 B), variou de $7,89 \mu\text{mol g}^{-1}$ no período chuvoso para $1,85 \mu\text{mol g}^{-1}$ no período seco, apresentado diferença significativa neste último ($p=0,0067$).

A diferença entre os valores médios dos dois períodos (chuvoso / seco) variou da seguinte forma para os óxidos de ferro (Figura 07 F): Ferro ferridrita (Figura 07 C) ou F3 ($14,99 \mu\text{mol g}^{-1}$ / $21,07 \mu\text{mol g}^{-1}$), Ferro lepidocrocita (Figura 07 D) ou F4 ($54,72 \mu\text{mol g}^{-1}$ / $64,53 \mu\text{mol g}^{-1}$) e Ferro goethita-hemathita (Figura 07 E) ou F5 ($91,96 \mu\text{mol g}^{-1}$ / $78,51 \mu\text{mol g}^{-1}$). O ferro pirítico por sua vez variou de $5,17$ no período chuvoso para $3,15$ no período seco. A diferença entre períodos foi significativamente diferente entre as concentrações totais de cada período nas frações F3 ($p = 0,0077$) e F4 ($p \text{ valor} = 0,0225$).

Quanto ao ferro pirítico (F6) e ao DOP percebe-se uma tendência a maiores concentrações durante o período chuvoso em todas as profundidades (Figura 07 G e H), com essa diferença sendo significativa para as profundidades testadas ($p \text{ valor} = 0,0359$).

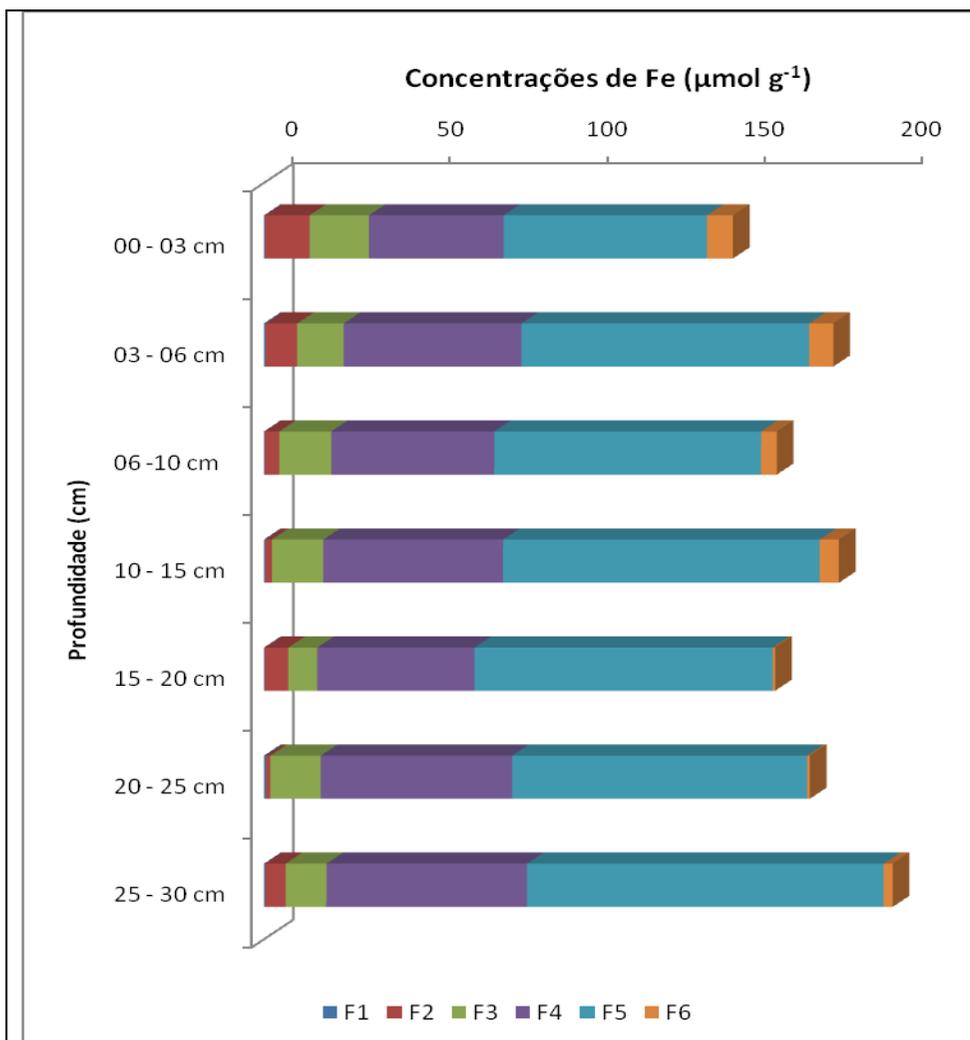


Figura 05 – Distribuição das diferentes formas de Fe em profundidade durante o período chuvoso.

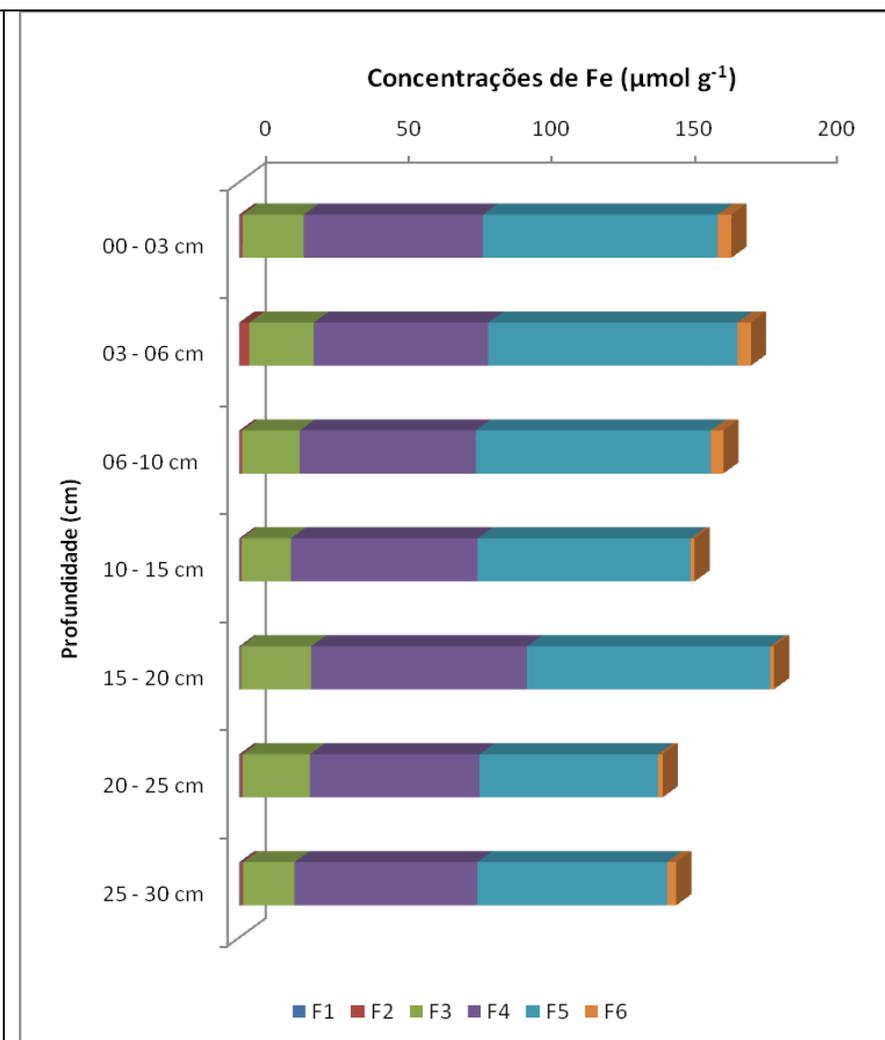


Figura 06 – Distribuição das diferentes formas de Fe em profundidade durante o período seco.

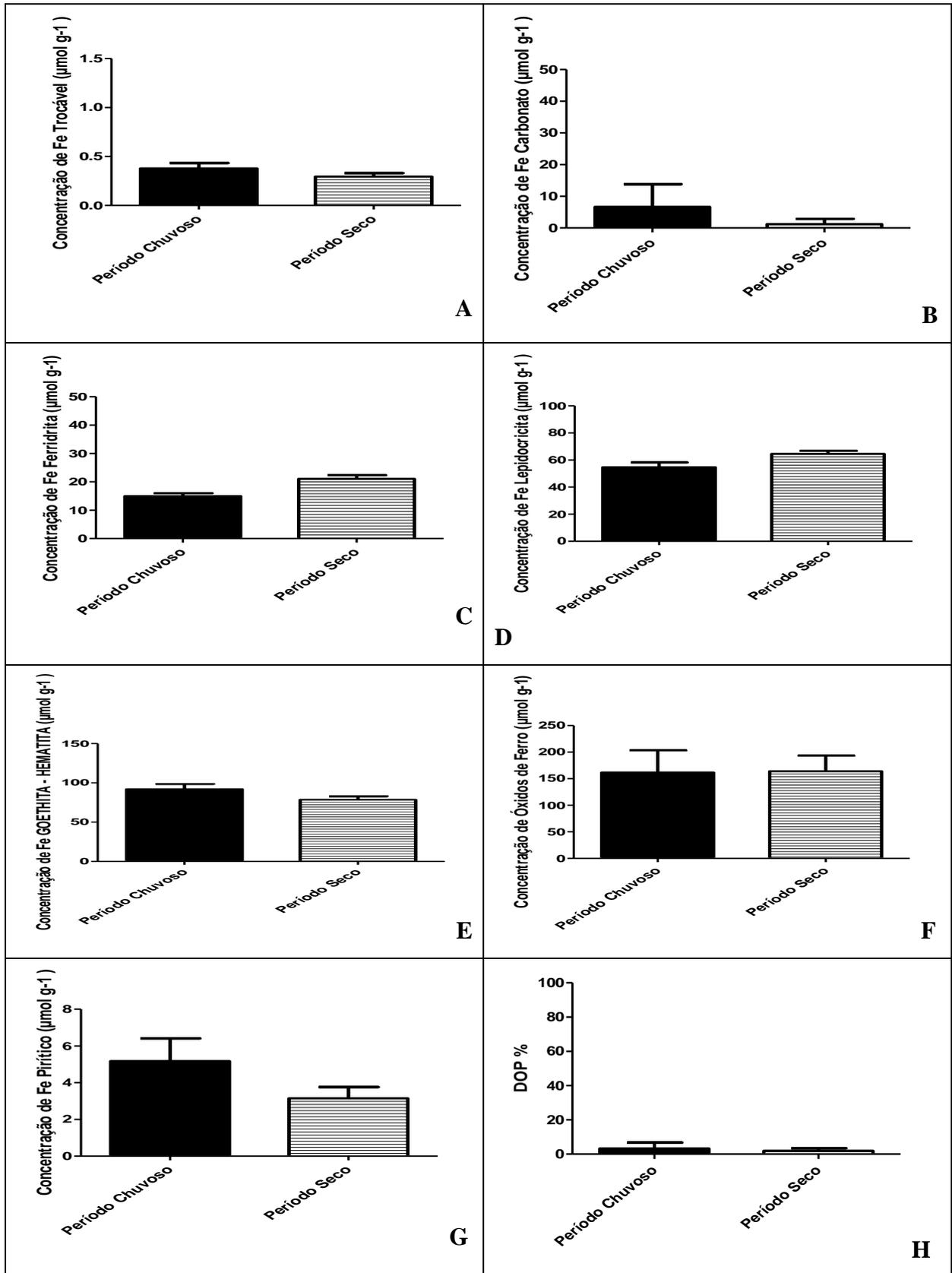


Figura 07 – Variação das diferentes formas de ferro e do DOP entre os períodos seco e chuvoso. (A) – Ferro trocável ou F1; (B) – Ferro associado a carbonatos ou F2; (C) - Ferro associado a ferridrita ou F3; (D) – Ferro associado a lepidocrita; (E) - Fe associados à oxihidróxidos de Fe cristalinos (goethita, hematina) ou F5; (F) – Ferro associado aos óxidos de Ferro; (G) – Ferro associado a pirita ou F6; (H) – DOP.

4.3.4 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Enxofre Total

As concentrações de carbono (Figura 08) aumentaram significativamente (p valor = 0,0032) em todas as profundidade no período seco em relação ao chuvoso. Os valores variaram de 0,70 a 1,43 % no período de chuvas, enquanto que na estação seca os resultados variaram entre 1,81 e 2,07%.

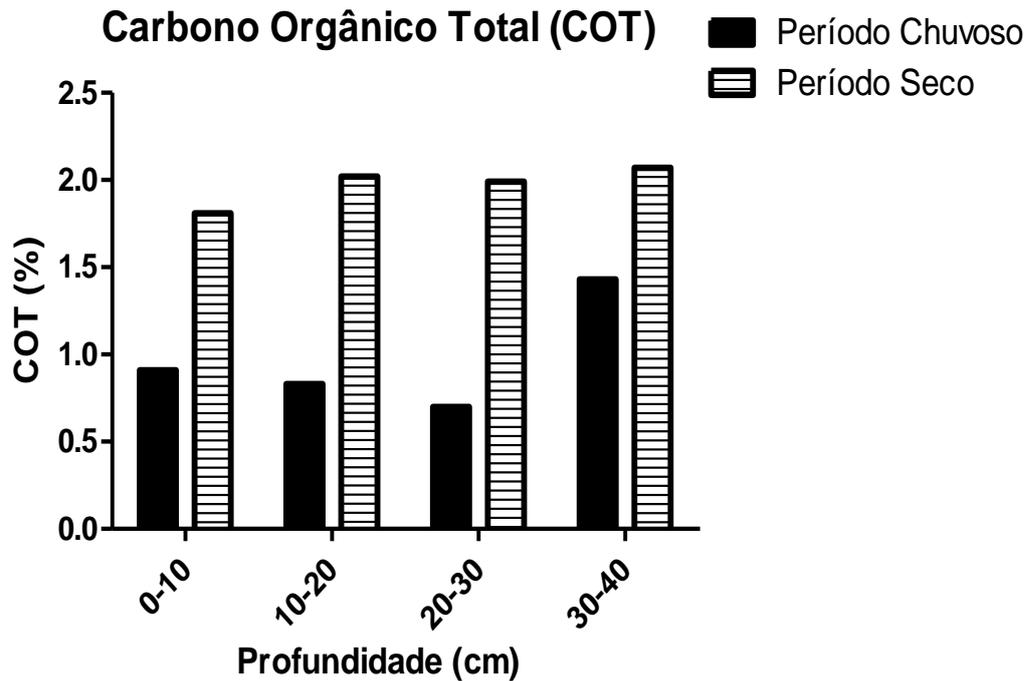


Figura 08 – Variação dos teores (%) de Carbono Orgânico Total (COT) entre os períodos chuvoso e seco.

O nitrogênio (Figura 09) apresentou valores significativamente mais altos durante o período seco (p valor = 0,0427) em relação ao chuvoso, mas a variação entre as diferentes profundidades em uma mesma estação não foi significativa (p valor > 0,05) . No período chuvoso a variação foi de 0,116 a 0,140%, enquanto no período seco a variação foi 0,127 a 0,148%.

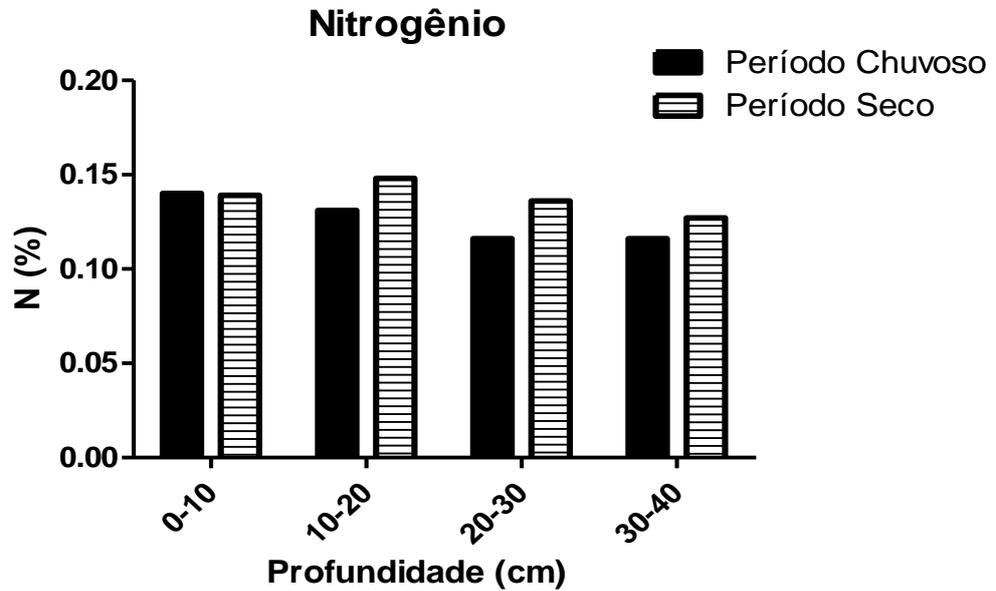


Figura 09 – Variação dos teores (%) de Nitrogênio Total (N) entre os períodos chuvoso e seco.

A relação C/N variou de 6 a 12 no período chuvoso e de 13 a 16 no período seco, demonstrando que a proporção de nitrogênio orgânico foi maior na estação seca.

Os teores de enxofre (Figura 10) apresentaram uma distinção bem pronunciada entre as estações (p valor = 0,0397), oscilando entre 0,151 e 0,178% na período chuvoso e 0,232 e 0,674% na época seca. Por sua vez, a relação C/S variou entre 4 e 9 no período de chuvas, e entre 3 e 8 no período de estiagem.

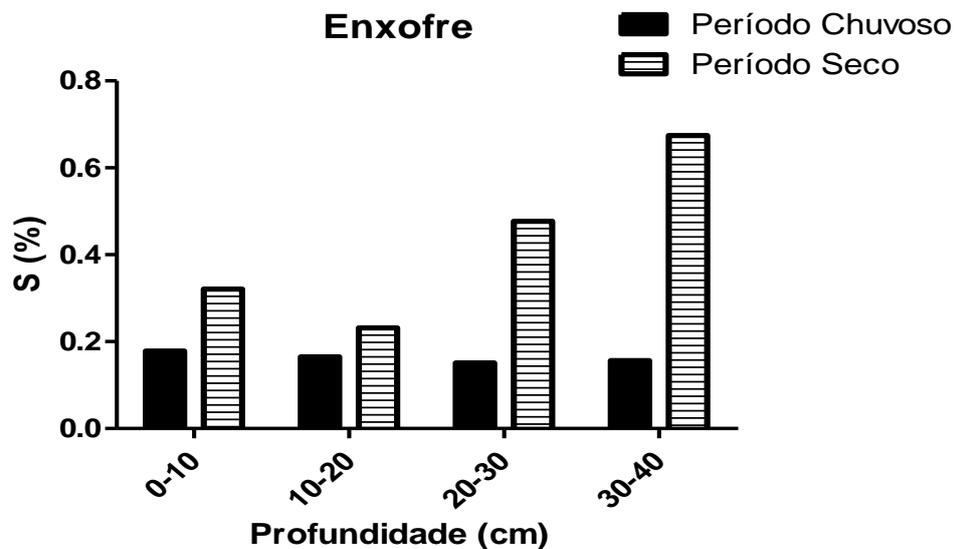


Figura 10 – Variação dos teores (%) de Enxofre Total (S) entre os períodos chuvosos e secos.

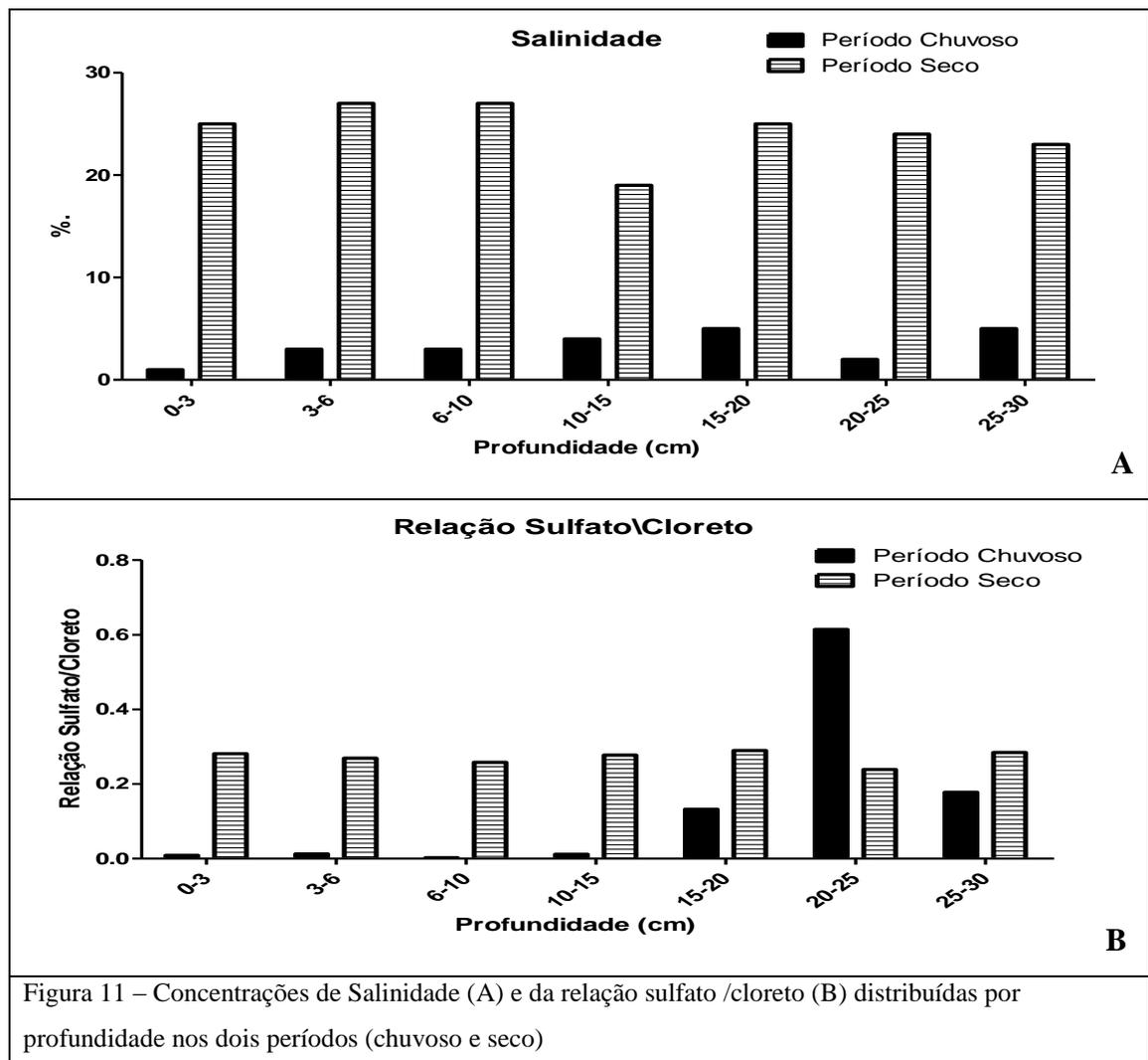
4.3.5 Salinidade e relação Sulfato/Cloreto

A figura 11 demonstra o comportamento dos teores de salinidade (A) e da relação entre estes $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (B).

O período chuvoso apresentou valores variando de 2,3 a 20,5 ‰ para salinidade e de 0,007 a 0,26 para a relação sulfato/cloreto.

O período seco por sua vez apresentou valores variando de 14 a 26 ‰ para a salinidade e de 0,08 a 0,37 para a relação sulfato/cloreto.

A variação entre os dois períodos foi significativamente diferente para a salinidade ($p < 0,0001$). Da mesma forma, relação sulfato/cloreto apresentou variação significativa ($p \text{ valor} = 0,0465$) entre os dois períodos.



4.5 Discussão

Os valores de pH de campo encontrados nas amostras de solo estudadas variaram significativamente (p valor = 0,0468) entre os dois períodos estudados. A presença de valores de pH mais ácidos na época seca, principalmente nas camadas mais superficiais (0-10 cm) é explicada tanto pela pouca ou quase ausente quantidade chuvas nesse período (ver figura 02) quanto pela maior drenagem e evaporação da água neste período, a qual é substituída gradativamente por oxigênio, que ao penetrar no solo provoca a oxidação da pirita (FeS_2), gerando ácido sulfúrico (H_2SO_4) através de dois processos: ($\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2^+ + 2\text{SO}_4 = + 2\text{H}^+$, realizado pela bactéria *Thiobacillus ferroxidans*) e ($\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4 = + 16 \text{H}^+$) (HART, 1959; OTERO; CALVO DE ANTA; MACÍAS, 2009, SOUSA SILVA, 2005).

Em relação aos valores do potencial redox obtidos, observa-se que, apesar de ambos os períodos demonstrarem um caráter oxidante em todas as profundidades (valores positivos), a diferença dos valores de Eh entre eles foi altamente significativa ($p=0,0040$), com os valores do período chuvoso abaixo dos obtidos na estação seca. O período chuvoso apresentou grandes variações entre as diferentes profundidades, demonstrando valores levemente oxidados na camada mais superficial do solo (0 – 10 cm), seguido de valores mais elevados nas duas camadas seguintes (10 a 20 e 20 a 30 cm). No período seco essa variação entre as diferentes profundidades foi menor e, conseqüentemente, não significativa (p valor > 0.05).

Essa diferença entre as estações se deu, provavelmente, por dois fatores: o aumento das taxas de evaporação e do número de tocas de *Ucides cordatus* na época seca. O aumento da evaporação da água superficial provoca uma maior exposição do solo, com conseqüente aumento da difusão do oxigênio atmosférico. A localização da área de estudo entre o corpo d'água e o bosque de mangue indica que está sofre forte influência da maré, sendo esta mais expressiva nas margens e menor em áreas mais afastadas do corpo hídrico em função do atraso de chegada e retorno da água pela topografia mais alta da região e pela menor descarga pluvial no período seco.

O aumento do número de tocas de *Ucides cordatus* registrado no período seco, por sua vez, aumenta também a difusão de O_2 para o solo através desses túneis (CANNICCI *et al.*, 2008; NORDHAUS. WOLFF; DIELE, 2006). Esse efeito de aeração do solo pelas

tocas de caranguejo também foi registrado por Xin *et al.* (2009), estudando os efeitos das tocas de outra espécie (*Uca arcuata*) em solos salinos da China.

Os teores de carbono orgânico total (COT) demonstraram quantidades baixas e significativamente diferentes (p valor = 0,0032) entre as estações, com os valores em todas as profundidades analisadas durante o período chuvoso estando abaixo das encontradas nas mesmas para o período seco. Isso vai de encontro ao esperado para ambientes de manguezal, nos quais as quantidades de COT geralmente são mais altas na estação chuvosa devido à queda das folhas e serrapilheira (LEACH; BURGIN, 1985).

Uma possível explicação para esse fato atípico encontrado pode estar na alta sensibilidade dos teores de COT aos fatores ambientais como vento e chuvas, de forma que o arrasto de sedimentos durante e após o período chuvoso pode ter alterado suas concentrações. A alta pluviosidade durante estes meses (a maior de toda a série histórica da região conforme Figura 03) acarretaram na necessidade, inclusive, de abertura das comportas do açude Castanhão (CE) e de vários outros açudes presentes na região do Jaguaribe, o que pode ter provocado o arrasto de várias partículas no caminho e sua deposição no manguezal e, conseqüentemente, na área de estudo. Outra possibilidade é ação de outros elementos da fauna não analisados nesse trabalho ou uma ação diferenciada das bactérias durante o período seco.

O nitrogênio total apresentou teores baixos e sem muita variação entre os períodos. Por outro, os maiores valores de enxofre (S) na época seca devem estar relacionados à presença deste elemento associado à matéria orgânica (enxofre orgânico). A correlação positiva e significativa entre carbono e enxofre ($p = 0,0205$; $r = 0,7269$), suportam esta hipótese, assim como os baixos valores da fração F6.

A salinidade variou significativamente ($p < 0,0001$) entre os dois períodos com valores variando de 2,3 a 20,5‰ no período chuvoso, e de 14,0 a 26,3‰ no período seco. Esse resultado é explicado pela maior evaporação das águas salobras e salinas durante a época seca promovendo uma maior concentração iônica os solos e na água intersticial (OTERO; MACÍAS, 2002).

A maior evaporação das águas durante o período seco também explica as maiores concentrações de cloretos e sulfatos em relação ao período chuvoso. A relação SO_4^{2-}/Cl^- demonstra o grau de oxidação ou redução do solo. Na água do mar essa relação possui valor de 0,05 (GIBLIN, 1988), de forma que valores abaixo deste indicam que os sulfatos estão sendo reduzidos, enquanto que valores acima demonstram que os sulfetos de ferro estão sendo oxidados (OTERO *et al.*, 2009). Os resultados da relação sulfato/cloreto demonstraram que,

em ambos os períodos, os solos apresentavam características oxidantes, sendo estas mais pronunciadas na estação seca. Tal observação confirma a diferença anteriormente observada nos valores do potencial redox (Eh).

A extração seqüencial, por sua vez, demonstrou que a quantidade de ferro total (soma de todas as frações extraídas) foram superiores e estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) durante o período chuvoso em relação ao seco.

As frações F1 e F2 apresentaram teores baixos em relação às outras frações, sendo, portanto pouco relevantes para a geoquímica do solo estudado.

Os óxidos de ferro foram as frações dominantes nos dois períodos, principalmente os mais cristalinos (F5). Essa variação pode ser explicada mais uma vez pelo efeito de bioturbação dos caranguejos. A maior oxidação demonstrada pelos altos valores positivos de Eh durante os dois períodos são resultantes da construção das tocas por esses animais, provocando assim a oxigenação do solo mesmo em camadas mais profundas. Isso traz por consequência a oxidação da pirita, o que dá como resultado, num primeiro momento, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o qual evolui para ferridrita e lepidocrocita (LUTHER, 1991). Dessa forma a construção de canais biológicos pelos caranguejos permite a oxidação de diversas profundidades (justificando os altos teores de F3, F4 e F5 em todas as camadas).

Além disso, as frações de ferro associada à ferridrita (F3) e a associada à lepidocrocita (F4) demonstram maiores concentrações totais na estação seca em relação à chuvosa (diferenças significativas de p valor = 0,0077 e de 0,0225, respectivamente). Uma explicação pode estar relacionada ao aumento da evaporação das águas no período e menor quantidade de precipitações (Figura 02), proporcionando uma substituição mais acentuada das águas superficiais pelo oxigênio, provocando assim a oxidação da fração pirítica no solo.

Outra explicação possível para esse efeito sazonal pode estar no fato de *U. cordatus* aumentar sua atividade de manutenção das tocas no período seco. Nordhaus, Diele e Wolff (2009) verificaram em manguezais da região Norte do Brasil que durante a época seca o caranguejo uçá demonstra maior atividade de escavação e retirada de sedimentos e lama do fundo das tocas, principalmente durante o período diurno. Ao aumentar tais atividades *U. cordatus* aumenta também a movimentação do solo verticalmente (tanto de cima para baixo, com a construção e manutenção das tocas, quanto de baixo para cima, com o deslocamento contínuo de sedimentos e outras partículas do fundo da toca para a superfície) e, conseqüentemente, aumenta também a difusão de oxigênio dentro do solo e a oxidação da pirita.

Outro fator que pode estar influenciando uma maior oxidação da pirita na época seca em relação a chuvosa é a constatação de maior quantidade de tocas de *U. cordatus* nesse período. O aumento significativo de tocas desse crustáceo registrado no período seco (38 tocas/m²) em relação ao chuvoso (12 tocas/m²) pode ser explicado como uma possível forma de aumentar os abrigos contra a desidratação, devido às baixas precipitações (Figura 02), fortes temperaturas e taxas de evaporação, assim como pode estar relacionado a tendência de estes migrarem para o fundo do bosque de mangue no período chuvoso (o que justificaria a menor contagem de tocas na área de estudo nesta estação).

O processo reprodutivo pode influenciar também no aumento do número de tocas no período seco. Segundo estudos de Wunderlich, Pinheiro e Rodrigues (2008) em manguezais do sudeste brasileiro, a maturação gonadal das fêmeas de *U. cordatus*, se inicia somente a partir de agosto, quando ocorre a elevação das temperaturas. Durante esse período de reprodução os machos direcionam as fêmeas para tocas para realizar a cópula, de forma que pode ocorrer um aumento do número de tocas durante esse período mais seco e de acasalamento. Um aumento na densidade de tocas e indivíduos durante o período seco também foi registrado por Nordhaus, Diele e Wolff (2009).

Diversos trabalhos demonstram a presença de altos valores de pirita nos solos de manguezais (FERREIRA *et al.*, 2007b; OTERO *et al.*, 2009; OTERO; CALVO DE ANTA; MACÍAS, 2009). Entretanto os resultados obtidos indicaram baixos valores para o ferro pirítico (F6) e, conseqüentemente, para o grau de piritização (DOP). Essa diminuição dos valores de F6 e DOP foi ainda mais elevada no período seco, o que pode ser explicado novamente pelo aumento já descrito da evaporação no período e da ação de construção e manutenção de tocas pelos caranguejos Uçá na estação, permitindo o contato da pirita com a atmosfera em diferentes profundidade e, conseqüentemente, sua oxidação e formação dos óxidos de ferro anteriormente descritos (KRISTENSEN, 2008).

4.6 Conclusão

No litoral cearense a sazonalidade marcante faz surgirem duas estações distintas: uma com altas precipitação indo de janeiro a maio (podendo se estender até junho) e outra marcada pelas altas temperaturas e poucas ou nenhuma precipitação, que vai de julho a dezembro. Esse fenômeno climático provoca dois processos importantes: a gradativa elevação da temperatura, que acarretam no aumento da drenagem e evaporação das águas superficiais presentes nos solos de manguezais e, dessa forma, promovendo a difusão de oxigênio para o solo. O outro processo consiste no aumento do número de tocas de caranguejos Uçá, tanto como forma de se abrigar contra a desidratação quanto pela necessidade de mais tocas durante o processo de reprodução. Além disso outros trabalhos registraram maior atividade manutenção das tocas na estação seca, provocando uma maior movimentação vertical de *U. cordatus* no solo e, conseqüentemente, maior difusão de O₂ nestes locais.

Os processos descritos podem explicar as maiores condições oxidantes encontradas no período seco em todas as camadas do solo, as quais permitiram uma oxidação mais elevada da pirita, proporcionando a formação de maiores concentrações dos óxidos de ferro. Da mesma forma, os menores valores de F6 e DOP na estação seca podem ser explicados pela combinação desses processos.

Os resultados obtidos demonstram uma clara diferenciação entre os períodos chuvoso e seco das frações de ferro, explicada tanto pela mudança de fatores climáticos (precipitações, temperatura) quanto de atividade da fauna (aumento da quantidade e manutenção de tocas pelos caranguejos).

O entendimento do comportamento geoquímico de elementos traços no solo é fundamental para a escolha de práticas de manejo e definição de políticas públicas que envolvam qualidade do solo e dos recursos hídricos. Nesse contexto os compostos de ferro e enxofre são tidos como de importância chave para os ciclos biogeoquímicos ativos nestes ambientes, principalmente pelo fato de a redução bacteriana do sulfato (RBS) ser considerada como a forma de respiração preponderante nestes locais.

REFERÊNCIAS

- AMOUROUX, J.M; TAVARES, M. Natural recovery of Amazonian mangrove Forest as revealed by brachyuran crab fauna: preliminary description. **Vie et Milieu-Life and Environment.**, vol. 55 (2), p. 71-79. 2005.
- BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal Science**, v.268, p.1-23, 1970.
- CANNICCI, S.; BURROWS, D.; FRATINI, S.; SMITH III, T.J.; OFFENBERG, J.; DAHDOUH-GUEBAS, F. Faunal impact on vegetation structure and ecosystem function in mangrove forests: A review. **Aquatic Botany.**, vol. 8, p.186–200. 2008.
- CEARÁ. **Perfil Básico Municipal de Aracati**. Fortaleza. 2006.
- CIDU, R.; BIDDAU, R. Transport of trace elements under different seasonal conditions: Effects on the quality of river water in a Mediterranean area. **Applied Geochemistry.**, vol.22, p. 2777–2794. 2007.
- COGERH. **Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos**. Disponível em: <<http://www.cogerh.com.br/monit/boletim/boletim.asp>>. Acessado em 23 de Junho de 2009 as 14:00h.
- CONDE, J.E.; TOGNELLA, M.M.P.; PAES, E.T.; SOARES, M.L.G.; LOURO, I. A.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Population and life history features of the crab *Aratus pisonii* (Decapoda: Grapsidae) in a subtropical estuary. **Interciência.**, vol. 25 (3), p.151-158. 2000.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- FAUSTO-FILHO, J. 1968. Crustáceos decápodos de valor comercial ou utilizados como alimento no nordeste brasileiro. **Boletim da Sociedade Cearense de Agronomia.**, vol. 9, p. 27-28. 1968.
- FERREIRA, T.O. Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá-SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico. Piracicaba, 2002. 113p. **Dissertação (Mestrado)** - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. 2002.

FERREIRA, T. O. ; OTERO, X. L.; VIDAL TORRADO, P.; MACIAS, F. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental condition. **Soil Science Society of America Journal**. v. 71, 2007a.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; VIDAL TORRADO, P.; MACIAS, F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. Amsterdam: **Geoderma**. vol. 142, p. 36-46. 2007b

FORTÍN, D.; LEPPARD, G.G.; TESSIER, A. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.57, p.4391-4404, 1993.

FUNCEME: Fundação Cearense de Meteorologia e recursos Hídricos. **Chuvas diárias – Municípios**. Disponível em www.funceme.br. 2010.

GIBLIN, A. Pyrite formation in marshes during early diagenesis. **Journal of Geomicrobiology**, Bristol, v. 6, p.77-97, 1988.

GLASER, M.; DIELE, K. Asymmetric outcomes: Assessing central aspects of the biological, economic and social sustainability of a mangrove crab fishery, *Ucides cordatus* (Ocypodidae), in North Brazil. **Ecological Economics**., vol. 49 (3), p.361-373. 2004.

GRAPHPAD SOFTWARE. **Graphpad Prism version 5.00 for Windows**, San Diego California USA, www.graphpad.com”, 2007.

HART, M.G.R. Sulphur oxidation in tidal mangrove soils of Sierra leone. **Plant Soil**,vol. 3, p.215-236. 1959.

HOWARTH, R.W. The ecological significance of sulfur in the energy of salt marsh and coastal marine sediments. **Biogeochemistry**, v.1, p.5-27. 1984.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. **Marine Chemistry**, v.29, p.119-114. 1990.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Diagnóstico ambiental da bacia do rio Jaguaribe**. Diretrizes gerais para a ordenação territorial. Salvador. 1999.

- JANKOWSKY, M.; PIRES, J. S. R.; NORDI, N. Contribuição ao manejo participativo do Caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (L., 1763), em Cananéia, SP. **Boletim do Instituto de Pesca** **32.**, vol. 2, p. 221-228. 2006.
- KRAUSKOPF, K.B. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea waters. **Geochimica Cosmochimica Acta.**, v.9, p.1-32, 1956.
- KRISTENSEN, E. Mangrove crabs as ecosystem engineers; with emphasis on sediment processes. **Journal of Sea Research.**, vol. 59., p. 30–43. 2008.
- LEACH, G. J., BURGIN, S. Litter production and seasonality of mangroves in Papua New Guinea. **Aquatic Botany.**, vol. 23, p.215-224. 1985.
- LEE, S. Y. Mangrove macrobenthos: Assemblages, services, and linkages. **Journal of Sea Research.**, vol. 59, p.16–29. 2008.
- LUTHER, G.W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. **Geochimica Cosmochimica Acta**, vol.55, p.2839-2849. 1991.
- MELO, G.A.S. **Manual de identificação dos Brachyura (caranguejos e siris) do litoral brasileiro.** São Paulo, Plêiade/FAPESP. 1996.
- MORSE, J. W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. **Marine Chemistry**, v. 46, p. 1-6, 1994.
- MUCHA, A. P.; VASCONCELOS, M. T. S. D.; BORDALO, A. A. Spatial and seasonal variations of the macrobenthic community and metal contamination in the Douro estuary (Portugal). **Marine Environmental Research.**, vol. 60, p. 531–550. 2005.
- NORDHAUS, I.; WOLFF, M.; DIELE, K. Litter processing and population food intake of the mangrove crab *Ucides cordatus* in a high intertidal forest in northern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 67, p. 239-250. 2006.
- NORDHAUS, I.; DIELE, K; WOLFF, M. Activity patterns, feeding and burrowing behaviour of the crab *Ucides cordatus* (Ucididae) in a high intertidal mangrove forest in North Brazil. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology.**, vol. 374, p. 104-112. 2009.

OTERO, X.L.; CALVO DE ANTA, R.M.; MACÍAS, F. Iron geochemistry under mussel rafts in the Galician ria system (Galicia-NW Spain). **Estuarine, Coastal and Shelf Science.**, vol. 81. p. 83–93. 2009

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, P. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). **Applied Geochemistry.**, vol. 21, p. 2171–2186. 2006.

OTERO, X. L.; MACÍAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 61, p, 247-268, 2002.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O; HUERTA-DÍAZ, M.A.; PARTITI, C.S.M.; SOUZA JR., V.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, P. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia — SP, Brazil). **Geoderma.**, vol. 148, p. 318–335. 2009.

PENHA-LOPES, G.; BARTOLINI, F.; LIMBU, S.; CANNICCI, S. KRISTENSEN, E.; PAULA, J. Are fiddler crabs potentially useful ecosystem engineers in mangrove wastewater wetlands? **Marine Pollution Bulletin.**, vol. 58, p. 1694–1703. 2009.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soil. **Advances in Agronomy**, v.24, p.29-96, 1972.

PRADA-GAMERO, R.M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T.O. Mineralogia e físicoquímica dos solos de mangue do Rio Iriri no canal de Bertioega (Santos, SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 233-243, 2004.

PROFFITT, C.E., DEVLIN, D.J. Grazing by the intertidal gastropod *Melampus coffeus* greatly increases mangrove leaf litter degradation rates. **Mar. Ecol. Prog. Ser.**, vol. 296, p.209–218. 2005

SEMACE – SECRETÁRIA DE MEIO AMBIENTE DO CEARÁ - Programa Estadual de Gerenciamento Costeiro - GERCO/CE. **Relatório final da Carcinicultura no litoral leste do estado do Ceará**. Fortaleza, 2004.

SOUZA SILVA, M. L. biogeoquímica de elementos traço em solos de sistemas estuarinos: manguezais do estado de são paulo (brasil) e marismas da galícia (espanha). Piracicaba, 2005. 158p. **Tese (Doutorado)** - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. 2005.

WALTERS, B. B.; RÖNNBÄCK, P.; KOVACS, J. M.; CRONA, B.; HUSSAIN, S. A.; BADOLA, R.; PRIMAVERA, J. H.; BARBIER, E.; DAHDOUH-GUEBAS, F. Ethnobiology, socio-economics and management of mangrove forests: A review. **Aquatic Botany.**, vol. 89, p. 220–236. 2008.

WOLFF, M.; KOCH, V.; ISAAC V. A trophic flow model of the Caeté Mangrove Estuary (North Brazil) with considerations and for the sustainable use of its resources. **Estuarine, Coastal and Shelf Science.**, vol. 50, p.789-803. 2000

TANAKA, M. O.; MAIA, R. C. Shell morphological variation of *Littoraria angulifera* among and within mangroves in NE Brazil. **Hydrobiologia** v.559, p.193–202, 2006.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v.51, p.844-855,1979.

WUNDERLICH, A. C.; PINHEIRO, M. A. A.; RODRIGUES, A.M.T. Biologia do caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (Crustacea: Decapoda: Brachyura), na Baía da Babitonga, Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia.**, vol. 25 (2), p. 188–198. 2008.

XIN, P.; JIN, G. LI, L. BARRY, D.A. Effects of crab burrows on pore water flows in salt marshes. **Advances in Water Resources.**, vol. 32, p. 439–449. 2009.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que a biogeoquímica dos solos de manguezal do rio Jaguaribe (CE - Brasil) sofre grande influência em resposta a bioturbação provocada pelas espécies de caranguejos, além de variar entre os períodos chuvoso e seco na região.

Em relação a primeira hipótese, de que a concentrações das diferentes formas geoquímicas do Fe nos solos de mangue da Bacia do rio Jaguaribe (CE) variam significativamente entre a ação de escavação e mobilização de sedimentos dos caranguejos *Ucides cordatus* e *Uca maracoani* a resposta foi verdadeira, com ambas as espécies provocando uma ação oxidante nos solos do manguezal, sendo esta mais acentuada nos caranguejos *U. cordatus*.

Da mesma forma, a resposta para a segunda hipótese de que a disponibilidade e concentrações das diferentes formas geoquímicas do Fe nos solos de mangue da Bacia do rio Jaguaribe (CE) varia sazonalmente entre as estações seca e chuvosa do semi-árido foi verdadeira, com os óxidos de ferro aumentando durante a estação seca devido a maior substituição da água no solo por gás oxigênio. O ferro pirítico, por outro lado, teve suas concentrações diminuídas no período seco.

Em adição ao efeito sazonal foi verificado também uma diferenciação no número de tocas de *Ucides cordatus* entre as duas estações climáticas, com maior quantidade no período seco, o que pode ocorrer devido ao processo reprodutivo do animal ou como via de defesa contra a dessecação.

Além dessas constatações, foi observado em outros trabalhos uma maior atividade de remobilização de sedimentos e manutenção e construção de tocas por *U. cordatus* no período seco, o que proporciona maior difusão do oxigênio atmosférico para o solo.

Dessa forma, a constatação de uma variação significativa nas concentrações das diferentes frações de ferro entre as duas áreas e em diferentes estações sugere a necessidade da ampliação dos estudos, como a frequência de inundação da área pelas marés. Ressalta-se, também, a necessidade de mais pesquisas descrevendo a ecologia e o comportamento das espécies de caranguejos dos manguezais do nordeste brasileiro e a variação destes em relação às mudanças sazonais.