

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
CURSO DE PÓS- GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA- SOLOS E NUTRIÇÃO DE
PLANTAS

CAMILA CAMPOS LOPES

BIOGEOQUÍMICA DE FERRO E ENXOFRE EM SOLOS DE UM MANGUEZAL NO
CONTEXTO SEMIÁRIDO CEARENSE (ACARAÚ)

FORTALEZA

2011

CAMILA CAMPOS LOPES

BIOGEOQUÍMICA DE FERRO E ENXOFRE EM SOLOS DE UM MANGUEZAL NO
CONTEXTO SEMIÁRIDO CEARENSE (ACARAÚ)

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Agronomia,
da Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Agronomia- Solos e Nutrição
de Plantas.

Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Osório
Ferreira

FORTALEZA

2011

CAMILA CAMPOS LOPES

BIOGEOQUÍMICA DE FERRO E ENXOFRE EM SOLOS DE UM MANGUEZAL NO
CONTEXTO SEMIÁRIDO CEARENSE (ACARAÚ)

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Agronomia- Solos e Nutrição de Plantas. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

Aprovada em: 28/02/2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira. (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Xosé Luiz Otero Perez (Co-orientador)
Universidade de Santiago de Compostela

Prof. Dr. Paulo Furtado Mendes Filho (Conselheiro)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero (Conselheiro)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Aos meus amados pais, Francisco Alberto e Wilka, pelo amor incondicional e pela confiança em mim depositada;

Aos meus amados irmãos, Karyne e Isaías Neto, por todo carinho, apoio e compreensão durante essa etapa da minha vida;

Aos meus estimados avós, Décio (in memoriam) e Benizalba, minha segunda mãe, pelo zelo e toda ternura a mim destinada;

À minha bisavó Rosalba e seu sorriso doce e encantador, que tanto me fascina e me faz vivenciar o amor em família,

À Belinha, minha companheira de todas as horas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, Pai de infinita bondade, pelo dom da vida e por ter me dado forças e sabedoria para concluir mais essa etapa da minha vida;

À minha amada família, meu alicerce, fonte de amor e sabedoria, que sempre esteve ao meu lado, compartilhando dos mesmos sonhos e fazendo de tudo para que os mesmos se tornassem realidade. Em especial ao meu tio Júnior (*in memoriam*), que soube transmitir de forma única o seu amor por mim; ao meu tio Walmick (Tio Bi), que por inúmeras vezes agiu como um verdadeiro pai, pelo incentivo e torcida de sempre; à minha tia Wilza (Tia Madinha), exemplo de vida e de superação diária, que demonstra seu amor por mim todos os dias e sempre me mostra o lado positivo de tudo que acontece em minha vida; às minhas tias Vera Lúcia e Vera Maria, exemplos de dedicação, amor e confiança;

À minha mãe Wilka, por sermos tão diferentes e, ao mesmo tempo, tão iguais! É bem verdade que age como uma leoa para defender seus filhos e só nós sabemos cada obstáculo superado ao longo dessa jornada, mas também como é bom o gosto da vitória. A ti, minha mãe, devo minha vida. Obrigada por não ter desistido de mim, pelo apoio durante todo o meu tratamento, pelas lágrimas derramadas juntas e por sempre me colocar para cima, me fazendo acreditar que dias melhores estão para chegar. E como diz um dos seus cantores preferidos... “Me deu a luz, me trouxe a paz, me deu o mundo... Eu te adoro desde o primeiro segundo... É pai e mãe, é o meu chão, melhor amiga... És o meu anjo, eu vou te amar mamãe querida!”

À minha avó Benizalva, minha segunda mãe... “É mais bonita do que tudo que há na terra, semeia paz onde tem guerra, é o sinônimo do amor!” Obrigada por todas as palavras, conselhos e por acreditar em mim. Nunca vou esquecer todo o apoio não só durante esses anos de Mestrado, mas pela presença constante em minha vida. E não poderia deixar de falar no Vovô Décio, que tanto nos ensinou! Vocês são os melhores avós do mundo!

Ao meu pai Francisco Alberto... Sempre muito delicado falar da nossa relação, meu pai... Agradeço por tudo que o senhor fez por mim, por cada momento que vivemos juntos e por tantos outros que virão. Nesse instante o coração está cheio de saudade e peço a Deus todos os dias para que Ele ilumine seu caminho. Hoje já não sou mais aquela menina da Alfabetização que treinava as primeiras sílabas andando pela casa e sonhava em ser professora, mas sempre serei a “Piu” e a “Nêga” do senhor... “Eu sinto a sua falta, não é tarde pra dizer que eu preciso de você!”

Aos meus irmãos Karyne e Isaías Neto, meus verdadeiros tesouros! Por cada gargalhada, pelo cuidado a mim dispensado quando mais precisei e por tudo o que vocês representam em minha vida. Hoje os papéis estão meio invertidos, mas estou lutando para, junto com vocês, dar uma vida melhor à nossa família. Nós conseguiremos! Não tenho dúvidas!

À equipe médica do Hospital Regional Unimed, pelo cuidado a mim dispensado e por não terem medido esforços para que hoje eu estivesse aqui;

Ao Dr. Remo Cardoso, sempre companheiro e por seu papel indispensável em minha vida durante os últimos anos;

À Universidade Federal do Ceará;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de estudo e ao CNPq pelo financiamento do projeto;

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas – UFC;

Ao Professor Dr. Tiago Osório Ferreira, do Departamento de Ciências do Solo, Centro de Ciências Agrárias - UFC, que tão bem sabe desempenhar seu papel de professor! Não só pela orientação deste trabalho, como também pela paciência, amizade, conselhos, ensinamentos, críticas, compreensão e que sempre me fez acreditar que sou capaz de ir além. Tenha certeza de que seu lado humano foi de grande importância para que eu chegasse até aqui e que admiro muito sua postura profissional e que eterna será a minha gratidão;

Ao Prof. Dr. Xosé Luiz Otero Perez, do Departamento de Edafologia da Universidade de Santiago de Compostela - Espanha, não só pela co-orientação do trabalho, como também pelas valiosas sugestões para o desenvolvimento do mesmo e por ser sempre tão acessível e se fazer presente, apesar da distância física;

Ao Professor Dr. Ricardo Espíndola Romero, do Departamento de Ciências do Solo, Centro de Ciências Agrárias - UFC, por ter me acolhido tão bem desde o momento da inscrição até os dias de hoje. Pela amizade, paciência e confiança em mim depositadas no decorrer do curso, bem como pelos momentos de descontração, que o fazem único;

Ao Professor Dr. Paulo Furtado Mendes Filho, do Departamento de Ciências do Solo, Centro de Ciências Agrárias - UFC, uma pessoa com a paciência do tamanho do mundo! Pela paz transmitida todas as vezes que conversamos, pelos conselhos, pela água destilada de cada dia, pelas análises microbiológicas, pela ajuda nas interpretações dos dados e pelo apoio até a concretização do presente trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Ciências do Solo, em especial, ao Franzé, Antônio José, Tavares, Geórgia, Penha, Marilena e Edilson, sempre tão atencioso e paciente!

Aos amigos que fiz durante esse tempo na Universidade, os quais tornaram especiais cada segundo ali vividos e que foram minha válvula de escape durante os momentos em que o estresse falou mais alto: Alessandra Carvalho, Aline Luz, Ana Paula (Meu Bem), André Henrique (Andrezinho), Antônio Henrique, Caiena Emanuelle, Crisanto (Cris), Daniel Pontes, Danilo (Romero Osório), Diêgo Borges, Dimitri (Rei da Estatística e do Churrasco), Emanuel Dias, Gabriel Nuto, Irlene, Isabel Cristina (Bel), Juliana Vieira (Lôra Ju), Kézia Mendes (Caçula e eterna BB), Leilson, Leo Jakson, Moacir Júnior (Darth), Rafinha (Chefe da Salinha), Romildo Filho, Virgínia Pires, Wilson e Winni.

À minha amiga Gisa Markes, por ter vestido a camisa junto comigo e por não me deixar desanimar diante dos obstáculos que apareceram durante essa jornada. Dizem que "a glória da amizade não é a mão estendida, nem o sorriso carinhoso, nem mesmo a delícia da companhia... é a inspiração espiritual que vem quando você descobre que alguém acredita e confia em você..." E esse foi o nosso caso! Obrigada por cada puxão de orelha, cada choque de realidade, por enxergar além do que eu podia ver, pela ajuda espiritual (em especial, à tia Catarina), por todos os almoços pra lá de animados com a turma da Pedologia, que você me ensinou a amar cada um! Agradeço também pela companhia maravilhosa do Andrezinho (seu futuro cônjuge), que sempre esteve pronto para ajudar quando necessário, e também pelos nossos momentos de diversão. Ah! E não podia deixar de agradecer também pelas "madrugadas inteligentes" na UFC, na minha casa, na internet ou meio forçadas, quando você atendia o celular caindo de sono, mas disposta a comentar sobre a goethita e a pirita!

Aos amigos de caminhada, que tão bem compreenderam meus momentos de ausência durante esse tempo, bem como fizeram de cada encontro nosso uma verdadeira festa: Brígia (e toda a família Amaro), Albino, Valda (sem esquecer os meus amores Mateus e Alana), Janiele, Paula Acácio (Capagia), Washington (Wash), Ivana Daniela, Marcondes, Karina, Márcio Roberto (Surfista), Caio Martins, Izabel Larissa, Joseton, Ana Dayse, Mário Neto, Cristiane, Kaká, Hulliana, Flávia, Taciana, Fabiano, Clarice, Eveline (por todas as orações e palavras de conforto), Eline e Maria.

Amo todos vocês! De coração!

“Posso, tudo posso Naquele que me fortalece
Nada e ninguém no mundo vai me fazer desistir
Quero, tudo quero, sem medo entregar meus
projetos
Deixar-me guiar nos caminhos que Deus desejou
pra mim e ali estar
Vou perseguir tudo aquilo que Deus já escolheu
pra mim
Vou persistir, e mesmo nas marcas daquela dor
Do que ficou, vou me lembrar
E realizar o sonho mais lindo que Deus sonhou
Em meu lugar estar na espera de um novo que vai
chegar
Vou persistir, continuar a esperar e crer
E mesmo quando a visão se turva e o coração
só chora
Mas na alma, há certeza da vitória...”

(Celina Borges)

RESUMO

Os manguezais são ecossistemas complexos e que possuem uma dinâmica marcada pela interação de diversos fatores, tanto bióticos (vegetação, microbiota), quanto abióticos (temperatura, regime de chuvas, amplitude das marés). A interação desses fatores influencia diretamente as condições físico-químicas e biológicas do meio, refletidas em parâmetros como pH e Eh. Nas áreas de manguezais, condições como o hidromorfismo fazem com que a forma preponderante de obtenção de energia seja a Redução Bacteriana do Sulfato, que está diretamente relacionada com o ciclo do ferro desses locais. Diante disso, percebe-se a necessidade de mais estudos nesse ramo da Ciência do Solo, tendo em vista que os processos envolvidos nesses locais ainda são pouco conhecidos, principalmente nos manguezais de áreas de clima semiárido. Sendo a região do estuário do rio Acaraú – CE uma área inserida nesse contexto e com sazonalidade marcante, um estudo do solo e da água intersticial dessa área foi realizado com o objetivo de se avaliar o comportamento das espécies de ferro e enxofre, levando-se em consideração parâmetros tais como as variações estacionais da região, profundidade e presença ou não da vegetação, bem como a atividade microbiana. Para obtenção de um estudo detalhado desses solos, foram determinados pH, Eh, teor de matéria orgânica, sulfato e cloreto na água intersticial, salinidade, extração sequencial de ferro, bem como a respirometria em três áreas do manguezal do rio Acaraú com predomínio de plantas do gênero *Rhizophora* e *Avicennia*, bem como em uma área não vegetada. De uma forma geral, os dados obtidos mostram que os manguezais são áreas levemente ácidas ou até mesmo alcalinas, além de serem ambientes fortemente redutores. Dentre as frações de ferro analisadas, observa-se que suas concentrações variam entre as áreas, uma vez que as condições físico-químicas predominantes nos pontos de amostragem escolhidos são diferentes entre si. Além disso, observou-se que a transição do período chuvoso para o de estiagem promove um maior acúmulo de sais no solo, evidenciado pelos aumentos das concentrações dos íons e dos valores de salinidade. Nesse contexto, o aumento da taxa de evapotranspiração surge como fator determinante para mudanças nas condições físico-químicas do meio, pois promove uma circulação de ar no solo mais eficiente. Por fim, foi constatado que os parâmetros analisados e a presença da vegetação local possuem uma relação de interdependência bastante significativa e desempenham um papel fundamental na dinâmica do ecossistema. Além disso, observou-se que a sazonalidade marcante da região e os fatores por ela governados contribuem de forma direta para a oxidação de sulfetos, alterando a mineralogia e as características físico-químicas das águas intersticiais e solo desse manguezal.

Palavras-chave: Manguezal, Biogeoquímica, Ferro, Enxofre, Acaraú.

ABSTRACT

Mangroves ecosystems are complex and have a dynamic marked by the interaction of several factors, both biotic (vegetation, macrobiotics), and abiotic (temperature, rainfall, tidal range). The interaction of these factors influences directly the physicochemical and biological environment, reflected in parameters such as pH and Eh. In mangrove areas, as conditions hydromorphism cause the prevailing form of procurement of energy is the bacterial sulfate reduction, which is directly related to the iron cycle of these locations. Given this, we see the need for further studies in this branch of Soil Science, in view of the processes involved in these places are still poorly understood, especially in mangrove areas in semiarid climate. Since the estuary of the river Acaraú – CE an area within this context and with marked seasonality, a study of soil and pore water of this area was conducted with the aim of evaluating the behavior of iron and sulfur species, taking into account parameters such as seasonal variation in the region, depth and presence or absence of vegetation, and microbial activity. To obtain a detailed study of soils, soil pH, Eh, organic matter content, sulfate and chloride in pore water, salinity, sequential extraction of iron and respirometry were done in three areas of mangrove river Acaraú predominantly plant the genus *Rhizophora* and *Avicennia*, as well as a non-vegetated area. Overall, our data show that mangrove areas are slightly acidic or even alkaline environments and are strongly reducing. Among the fractions analyzed for iron, it is observed that their concentrations vary between areas, since the physicochemical conditions prevailing at the sampling points chosen are different. Furthermore, we observed that the transition from rainy to dry season promotes a greater accumulation of salts in the soil, as evidenced by increases in ion concentrations and salinity. In this context, the increased rate of evapotranspiration emerges as a determinant for changes in the physicochemical conditions of the medium, because it causes a movement of air in the soil more efficiently. Finally, we found that the parameters measured and the presence of local vegetation have an interdependent relationship and play a very significant role in ecosystem dynamics. Furthermore, we observed that the marked seasonality of the region and the factors which it ruled directly contribute to the oxidation of sulfides by changing the mineralogy and the physico-chemical properties of soil and interstitial waters of mangrove.

Keywords: Mangrove, Biogeochemistry, Iron, Sulfur, Acaraú.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	11
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1 Manguezais: Definições e aspectos gerais.....	13
2.2 Solos e Vegetação	14
2.3 Manguezais e apicum: Aspectos legais	16
2.4 Principais impactos evidenciados ao longo da zona costeira.....	17
2.5 Manguezais: Barreiras biogeoquímicas	19
2.6 Biogeoquímica de Fe e S em solos de mangue.....	21
2.7 Referências	25
3 EFEITO DA VEGETAÇÃO NA GEOQUÍMICA DO FERRO EM UM MANGUEZAL DO SEMIÁRIDO DO NORDESTE DO BRASIL (ACARAÚ-CE).....	26
3.1 Introdução	32
3.2 Material e Métodos.....	35
3.3 Resultado e Discussão.....	44
3.4 Conclusão	61
3.5 Referências	62
4 VARIAÇÕES ESTACIONAIS NA ÁGUA INTERSTICIAL E NO SOLO DE UM MANGUEZALDO SEMIÁRIDO (ACARAÚ – CEARÁ).....	68
4.1 Introdução	70
4.2 Material e Métodos.....	73
4.3 Resultado e Discussão.....	82
4.4 Conclusão	104
4.5 Referências	105

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os manguezais são ecossistemas costeiros, localizados em regiões tropicais, influenciados de forma direta pelas marés e tidos como elo entre os ambientes marinho e terrestre (SCHAEFFER-NOVELLI, 1991; ROSSI e MATTOS, 2002; ONOFRE *et al.*, 2007). No Brasil, ocupam grande parte do litoral, abrangendo áreas desde o extremo norte no Oiapoque (Amapá) até o sul, na Praia do Sonho, em Santa Catarina (LABOMAR/ISME, 2005). Tais áreas são consideradas de grande importância ecológica, social e econômica (LUGO e SNEDAKER, 1974; JAGTAP e NAGLE, 2007), possuindo uma elevada produtividade primária e desempenhando importante papel na reciclagem de nutrientes minerais, bem como na exportação de matéria orgânica aos estuários e outros ecossistemas vizinhos.

As áreas de manguezais possuem características bastante peculiares, dentre as quais podem ser destacadas o hidromorfismo, salinidade elevada, grande aporte de material orgânico não degradado, bem como o fato de serem ambientes de baixa energia e, portanto, favorecerem a deposição de partículas finas (argila, silte) (ROSSI e MATTOS, 2002; PRADA-GAMERO *et al.*, 2004). Em relação às condições físico-químicas desses ambientes, sabe-se que os valores de potencial de oxi-redução (Eh) oscilam em uma faixa de valores geralmente baixos, tendo em vista a baixa disponibilidade de O₂ no sistema; já os valores de potencial hidrogeniônico (pH) se mantêm próximos da neutralidade (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999; PRADA-GAMERO *et al.*, 2004; BAGARINAO e PRIMAVERA, 2005).

A baixa taxa de difusão de O₂ no meio faz com que outros processos de obtenção de energia sejam utilizados, sendo viabilizados por microorganismos anaeróbios que utilizam outros compostos inorgânicos como receptores de elétrons, tais como NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻ e CO₂ (CAMARGO *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2008). O processo de redução dos oxihidróxidos de ferro, por exemplo, é realizado por bactérias dos gêneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Geobacter*, dentre outros. Já as dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas*, realizam a Redução Bacteriana do Sulfato (RBS), de extrema importância para a geoquímica das áreas de manguezais (OTERO, 2000; HOLGUIN *et al.*, 2001; SILVA *et al.*, 2008). Este processo consiste basicamente na redução do sulfato a sulfeto, por meio das bactérias redutoras do sulfato; o ferro reduzido no processo pode reagir com sulfetos

(PRADA-GAMERO *et al.*, 2004) e originar compostos de baixa estabilidade, como por exemplo, greigita (Fe_3S_4) e mackinawita (FeS), ou um produto de estabilidade maior, tal como a pirita (FeS_2) (OTERO, 2000; FIRME, 2003, FERREIRA, 2006).

Estes ambientes dinâmicos carecem de estudos mais direcionados à área da Ciência do Solo, especialmente em regiões de clima semiárido, uma vez que a maioria dos estudos em ambientes estuarinos foi realizada em clima úmido (FERREIRA, 2002, 2006; SOUZA-JÚNIOR, 2006; SOUZA-JÚNIOR *et al.*, 2008; NASCIMENTO, 1993).

Por serem os manguezais um elo entre os ambientes marinho, terrestre e de água doce e o Ceará um estado de clima predominantemente semiárido, a sazonalidade é um fator de grande importância no presente estudo, uma vez que, no período chuvoso, há um bom aporte de água doce, fator positivo para as áreas de mangue, ao passo que, nos longos períodos de seca, o abastecimento de água doce é baixo, havendo um aumento na concentração de sais na região, fato este que limita o desenvolvimento dos manguezais.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento das espécies de ferro e enxofre de solos de manguezais do rio Acaraú – CE, levando-se em consideração as variações estacionais da região. Pretende-se também comprovar os efeitos do clima sobre as águas intersticiais e solos de manguezais localizados em áreas com sazonalidade marcante. Dessa forma, visa colaborar na identificação das condições necessárias à formação e estabilidade dos minerais e mostrar como o clima influencia no ciclo de tais elementos. Além disso, pretende-se ainda detalhar o comportamento biogeoquímico do ferro levando-se em consideração parâmetros tais como a profundidade e a presença ou não da vegetação e atividade microbiana.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Manguezais: definições e aspectos gerais

Os manguezais são ecossistemas costeiros, comuns em regiões tropicais e subtropicais tidos como reservas ecológicas e sócio-econômicas (JAGTAP e NAGLE, 2007), diretamente sujeitos à influência das marés e podem ser considerados como um elo entre os ambientes marinho, terrestre e de água doce (ROSSI e MATTOS, 2002; ONOFRE *et al.*, 2007). Geralmente estão localizados em terrenos baixos e planos, tais como as regiões estuarinas. São áreas quase que permanentemente encharcadas, devido aos ciclos de maré, salobras e protegidas da ação das ondas. Dessa forma, a baixa força com que as marés atingem os manguezais e a baixa velocidade das correntes de água nessas áreas fazem com que elas sejam locais ideais para deposição de sedimentos finos (argila, silte) e de matéria orgânica (ROSSI e MATTOS, 2002).

Os manguezais estão, na sua maioria, localizados em áreas próximas dos trópicos, tendo em vista que a alta temperatura, a amplitude das marés e a elevada taxa de precipitação desses locais são ideais para o estabelecimento desses ecossistemas (Figura 2.1). No Brasil, os mangues são encontrados em quase toda a extensão do litoral. Especificamente em relação ao Ceará, que possui uma significativa zona costeira, há cerca de 185,06 km² de manguezais, sendo identificados em cerca de 22 estuários (LABOMAR/ISME, 2005).

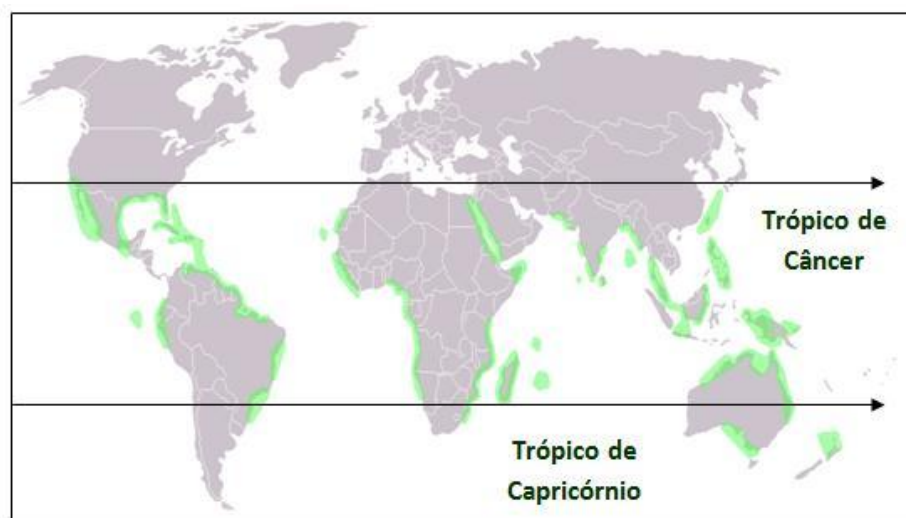


Figura 2.1- Predomínio de manguezais em regiões tropicais (Adaptado do Site Wikimedia, 2010).

Na literatura encontram-se termos tais como “marismas” e “apicuns”, relacionados ao estudo de mangues. Manguezais e marismas são termos homólogos, tendo em vista que os primeiros ocorrem na zona tropical e as marismas na zona temperada. Há também uma diferença em relação à vegetação; as marismas possuem vegetação herbácea anual e com alguns arbustos, ao passo que há predomínio de vegetação arbórea nos manguezais (CREPANI e MEDEIROS, 2003).

Já as zonas de apicum estão situadas na parte periférica e mais elevada dos manguezais e encontram-se associadas a esses ecossistemas como estado sucessional natural, sendo resultado da deposição de areias finas por ocasião da maré cheia (SCHAEFFER-NOVELLI, 2000; CREPANI e MEDEIROS, 2003).

O apicum mostra-se bastante influenciado pelas condições continentais, uma vez que representa antigos domínios dos manguezais que deixaram de receber as águas das marés regularmente (CARVALHO e FONTES, 2006). Nascimento (1993), citado por Schaeffer-Novelli (2000), em análises mais detalhadas das camadas internas do apicum, concluiu que tais zonas realmente têm sua origem a partir de mangues assoreados naturalmente, posto que restos de vegetação e até mesmo valvas de ostras foram ali encontradas.

Ainda sobre as áreas de manguezais, alguns autores afirmam que tais áreas são pedologicamente instáveis e dinâmicas, tendo em vista as constantes deposições feitas no local. Dessa forma, pode-se dizer que há uma alteração constante do horizonte ou camada superficial dos solos desses locais. Pode-se ainda afirmar que os manguezais estão sempre em processo de expansão, tendo em vista as conquistas de novas áreas, em função do acúmulo de grandes quantidades de massas de sedimentos e detritos trazidos pelos rios e pelo mar (ROSSI e MATTOS, 2002).

2.2 Solos e vegetação

Os solos das áreas de manguezais possuem elevados teores de matéria orgânica e sais solúveis (devido ao contato com o mar); a taxa de difusão de oxigênio nesses locais é baixa, o que faz com que estes ambientes sejam anóxicos, possuindo cores acinzentadas a negras. Tais solos são formados por sedimentos autóctones (provenientes de alterações de materiais pertencentes a um determinado lugar) ou alóctones (vindos de outras áreas) e, dentre

as principais características, pode-se citar: pouca consolidação dos materiais constituintes, ambientes de baixa energia (ROSSI e MATTOS, 2002) e solos com textura que pode apresentar uma distribuição espacial diferenciada (ONOFRE *et al.*, 2007).

Em relação à vegetação das áreas de manguezais, esta deve ser adaptada às condições peculiares do meio (salinidade, hidromorfismo, dentre outras), o que lhe confere certa complexidade (ALVES *et al.*, 2005). Tal complexidade pode ser evidenciada por aspectos fisiológicos da vegetação local, os quais lhes permitem, por exemplo, excretar o excesso de sal pelas folhas; extrair água doce da água do mar; desenvolver artifícios para a difusão do oxigênio em suas estruturas através da ação das raízes de escora, dos pneumatóforos e das lenticelas (SILVA, 2005).

Dentre as principais espécies vegetais encontradas nos manguezais, podem ser citadas (ALVES *et al.*, 2005; SILVA, 2005): *Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana* e *germinans*, *Laguncularia racemosa*, *Hybiscus tiliaceus*, *Acrostichum aureum*, *Conocarpus erectus*, *Spartina brasiliensis*, *alterniflora* e *marítima*.



Figura 2.2- Área vegetada por espécies do gênero *Rhizophora* (A) e *Avicennia* (B).

Convém ressaltar que, no Brasil, as espécies mais comuns na flora típica de manguezais são: *Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana* e *Laguncularia racemosa* (SILVA, 2005).

A *Rhizophora mangle* (Figura 2.2A), por exemplo, possui raízes de escora que se ramificam dentro do solo, tolera umidade prolongada e se desenvolve bem em solos de textura fina. Já as do gênero *Avicennia* (Figura 2.2B), possuem raízes respiratórias, necessárias devido à baixa difusão de O₂ no meio; desenvolvem-se em locais de textura mais grosseira,

além de tolerarem períodos de inundações menores (ROSSI e MATTOS, 2002; BERNINI *et al.*, 2006).

Em relação à matéria orgânica presente no meio, percebe-se que seu teor é variável, uma vez que depende diretamente da ação das marés e da produção de serapilheira. Bernini *et al.* (2006) ressaltam que o material orgânico presente em locais onde há predomínio de plantas do tipo *Avicennia schaueriana* degrada-se com mais facilidade que o da *Rhizophora*, por exemplo, o que significa uma maior taxa de decomposição e melhor reciclagem de elementos, aumentando sua disponibilidade para o meio. Geralmente, a matéria orgânica das áreas de manguezal possui relação C/N superior a 10:1, ou seja, apresenta-se pouco decomposta e, portanto, não completamente humificada; o que torna elevados os teores de carbono orgânico no meio (ONOFRE *et al.*, 2007).

2.3 Manguezais e apicum: aspectos legais

Até meados da década de 80, o Brasil ainda não possuía uma política ambiental bem estruturada. Esta foi adotada em virtude da exigência de estudos ambientais prévios por parte de financiadores estrangeiros antes da liberação de verbas para determinadas obras e projetos. A partir de então, medidas têm sido tomadas com o intuito de impor uma utilização equilibrada e racional do meio ambiente (ARARIPE *et al.*, 2006). Em relação às áreas de manguezais, por exemplo, as leis têm como objetivo proporcionar subsídios capazes de abrandar as diferentes ações impactantes que vêm acometendo esse ecossistema (RIOS, 2006).

Sabe-se que no Brasil os manguezais são considerados Áreas de Preservação Permanente (APP), o que está disposto no Código Florestal Brasileiro (Lei No 4.771/65), que diz em seu artigo 2º:

“consideram-se de preservação permanente, pelo só efeito desta lei, as florestas e demais formas de vegetação natural situadas (alínea "f"): nas restingas, como fixadoras de dunas ou como estabilizadoras de mangues” (BRASIL, 1965).

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no 04/85 deixa ainda mais evidente o raciocínio lógico da preservação dos diversos ecossistemas do Brasil com o uso do termo “Reserva Ecológica”, o que de certa forma ampliou a noção da área de manguezal:

“Art. 3º - São Reservas Ecológicas: [...]:
 b) - as florestas e demais formas de vegetação natural situadas: [...]
 VIII - nos manguezais, em toda a sua extensão” (Brasil, 1985)

Baseando-se nessa resolução, tinha-se em mente que toda a área de manguezal, inclusive o que está ao seu redor (apicum), seria de preservação permanente (SCHAEFFER-NOVELLI, 2000). Em resposta a tal fato, Conselhos Estaduais do Meio Ambiente de alguns estados do Nordeste brasileiro, inicialmente Pernambuco e Ceará, estabeleceram resoluções específicas que tinham como objetivo direcionar os locais para a prática da carcinicultura, importante atividade dessas regiões. Tais resoluções dividiam as áreas do ecossistema questionado em manguezal, apicum e salgado, o que acabava por restringir as Áreas de Preservação Permanente (ARARIPE *et al.*, 2006).

Diante disso, as licenças do cultivo de camarão em cativeiro passaram a ser fortemente contestadas pelo Ministério Público, fato que gerou mais uma resolução (Resolução no 303/02 do CONAMA), a qual adota uma definição mais abrangente para manguezal, considerando não só a parte coberta pela vegetação, mas também os espaços arenosos à sua volta:

“ecossistema litorâneo que ocorre em terrenos baixos, sujeitos à ação das marés, formado por vasas lodosas recentes ou arenosas, às quais se associa, predominantemente, a vegetação natural conhecida como mangue, com influência flúvio-marinha, típica de solos limosos de regiões estuarinas e com dispersão descontínua ao longo da costa brasileira, entre os estados do Amapá e Santa Catarina” (BRASIL, 2002; CREPANI e MEDEIROS, 2003; RIOS, 2006).

Como pode ser visto, nenhum dispositivo constitucional faz referência direta às áreas de apicum. E diante desse espaço deixado pela lei, tais zonas estão sendo alvo de ações degradantes que acabam por interferir em sua dinâmica natural, ainda desconhecida por muitos. No Brasil, por exemplo, os impactos têm sido gerados principalmente pela carcinicultura marinha (CREPANI e MEDEIROS, 2003; CAVALCANTI *et al.*, 2007).

2.4 Principais impactos evidenciados ao longo da zona costeira

As ações impactantes sobre as regiões da zona costeira não são fatos recentes. Desde o início da colonização, tais áreas, tidas como ideais para o abrigo e como fornecedoras

de alimento, têm sido ocupadas pelo homem. Os europeus, por exemplo, aqui chegando e estabelecendo seus primeiros núcleos colonizadores, foram responsáveis pela devastação de vastas áreas de manguezal, em virtude da rápida expansão de seus povoados (RIOS, 2006).

Tais intervenções continuaram e a cada ano cresce a quantidade de áreas ocupadas de forma desordenada, o que causa graves danos à natureza. Especificamente em relação às áreas de manguezal e suas redondezas, observa-se que a carcinicultura tem tido papel ativo no processo de degradação de tal ecossistema, uma vez que é responsável por boa parte do desmatamento, fragmentação e extinção da vegetação local. Convém destacar que se trata de uma atividade que acarreta danos sócio-ambientais e culturais de elevada magnitude, uma vez que comunidades dessas regiões também são afetadas. Um exemplo claro de tal fato é a situação das terras indígenas Tremembé de Almofala e de São José e Buriti, que tiveram suas áreas de mangue e mata ciliar devastadas pela carcinicultura (MEIRELES, 2004).

Ainda em relação a essa atividade, sabe-se que ela tem se difundido no Estado do Piauí desde os anos 80, em virtude do crescimento da exportação de camarão. Tendo em vista que a legislação enquadra os manguezais em áreas de preservação permanente, os tanques de carcinicultura foram e estão sendo construídos dentro do apicum. Tal fato pode decorrer da fragilidade da legislação ambiental em não fazer referência explícita às zonas de apicum como parte do ecossistema manguezal (CREPANI e MEDEIROS, 2003; CAVALCANTI *et al.*, 2007).

Estudos realizados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) no ano de 2005 sobre os impactos da carcinicultura no Ceará mostraram que tal atividade tem deixado marcas extremamente negativas no meio ambiente. Foi constatado que grande parte das fazendas de camarão instaladas impactaram diretamente o ecossistema manguezal e que a minoria possui licenças para funcionamento dentro do prazo de validade. Além disso, erros na infra-estrutura desses estabelecimentos têm contribuído para a disseminação de espécies exóticas de camarões para regiões vizinhas e poluição de rios, lagoas e estuários. Este último aspecto merece destaque, uma vez que cerca de 77% das fazendas não possuem bacias de sedimentação e lançam seus efluentes sem nenhum tipo de tratamento prévio. Como conseqüências diretas disso, podem ser citadas a elevação do pH, da turbidez, da amônia total e da alcalinidade total nos corpos receptores (MEIRELES, 2004; CAVALCANTI *et al.*, 2007).

A criação de camarões em cativeiro, ocupando as áreas de manguezais, não é só um problema do Brasil. Tendo em vista que o preço do camarão gera divisas para os empresários do ramo e as áreas de manguezais são, de certa forma, acessíveis, a devastação

dos mangues no mundo tem crescido cada vez mais (BARBIER e COX, 2002). Thornton *et al.* (2003) afirmam que a expansão dessa atividade e o aumento da demanda do produto têm contribuído para danos significativos nessas áreas e tudo isso tem gerado discussões entre governo, os donos das fazendas de camarão e órgãos ambientais.

Dados relativos à extensão das áreas de manguezais e às mudanças ocorridas têm sido obtidos com um pouco mais de facilidade, tendo em vista que as novas tecnologias, tais como sensoriamento remoto, geoprocessamento e imagens de satélites, aliadas à internet, têm sido ótimas ferramentas no mapeamento e monitoramento das atividades em questão (VALIELA *et al.*, 2001).

Diante do fato de que a criação de camarões em cativeiro é, com frequência, responsável pela supressão dos manguezais na região Nordeste, tais tecnologias têm sido utilizadas em vários trabalhos e em diversas áreas, visando um maior controle da situação. Uma das regiões estudadas é a Área de Preservação Ambiental do Delta do Parnaíba, que tem enfrentado sérios problemas relacionados ao licenciamento ambiental da carcinicultura (CREPANI e MEDEIROS, 2003; ARARIPE *et al.*, 2006; CAVALCANTI *et al.*, 2007).

É importante perceber que tais impactos nas zonas costeiras têm ocorrido no mundo inteiro. Intervenções do homem nas áreas de mangue seja para pesca predatória, agricultura ou até para urbanização, têm contribuído para que, nas últimas duas décadas, tal ecossistema tenha pelo menos 35% de sua vegetação devastada, índice esse superior às devastações das florestas tropicais e de recifes e corais, que também estão sendo combatidas (VALIELA *et al.*, 2001).

2.5 Manguezais: barreiras biogeoquímicas

Mesmo diante de toda importância destacada anteriormente, os manguezais ainda são utilizados como locais de descarte de efluentes industriais oriundos de atividades extrativistas minerais que, por muitas vezes, não recebem nenhum tipo de tratamento prévio (MACHADO *et al.*, 2002). Além disso, a expansão populacional nos últimos anos faz com que os resultados de suas atividades atinjam diretamente as áreas de manguezais, geralmente ali lançando grandes quantidades de poluentes, o que acarreta uma certa toxicidade ao ambiente e bioacumulação de metais (DEFEW *et al.*, 2005). Esgotos urbanos e rejeitos da indústria petroquímica e metalúrgica, por exemplo, são ricos em Cd, Hg, Pb e Zn. Dessa

forma, os elementos metálicos ali lançados acabam por contaminar a fauna da região, acarretando a bioacumulação de metais pesados, afetando também a população que vive às margens das áreas de mangue. Este último aspecto é de grande importância, uma vez que tais metais acarretam sérios danos à saúde do homem (FERREIRA, 2002).

Uma outra forma de os metais chegarem aos mangues é por meio das marés, estando incorporados na matéria trazida ou mesmo dissolvidos. As áreas de mangue são protegidas contra ondas e correntes fortes, estando constantemente inundadas por água salobra, e condicionando o estabelecimento de condições de redução, sem que haja o escape de sedimentos do ecossistema. Esses ambientes também favorecem a deposição de argila, silte e outras frações finas, que funcionam como superfícies de transporte dos metais, cuja precipitação é favorecida pelo elevado pH e também pela disponibilidade de sulfetos (ONOFRE *et al.*, 2007).

Dessa forma, percebe-se a importância da incorporação de metais traços nas frações dos solos de mangue, pois, dessa forma, haverá um controle da biodisponibilidade de tais elementos, que não ficarão livres para serem incorporados à cadeia trófica (ANDRADE e PATCHINEELAM, 2000). De fato, vários autores consideram o manguezal como uma eficiente barreira biogeoquímica que, por meio de seus mecanismos de precipitação, por exemplo, imobiliza os metais no solo, deixando-os de forma não biodisponível, reduzindo as chances de os mesmos serem incorporados à fauna e flora locais (BERNINI *et al.*, 2006; CARVALHO *et al.*, 2007).

Ainda em relação às partículas depositadas nesses ambientes, percebe-se que o fenômeno da sorção de metais ocorre principalmente nas frações mais finas, fato este que foi observado por Onofre *et al.* (2007) durante estudos realizados na Baía de Todos os Santos – BA. Os autores levantam a hipótese de que a textura arenosa do solo amostrado pode ter contribuído para os baixos valores das concentrações dos metais estudados.

Os metais são poluentes conservativos (ONOFRE *et al.*, 2007), não são biologicamente degradados e seu acúmulo, a longo prazo, pode se constituir em uma ameaça, uma vez que podem atravessar todo o ciclo ecológico envolvido no ecossistema, causando impactos sobre vegetais e microbiota. Além disso, tais elementos podem ficar adsorvidos ao sedimento ou acumulados nos organismos bentônicos (que vivem mais próximos do sedimento) em níveis tóxicos. Esse acúmulo também pode ocasionar redução da biodiversidade dos mangues, dependendo do tipo de metal e do sedimento, bem como do tempo de deposição. Por conta dessa problemática, vários estudos relacionados a solos de manguezal estão sendo feitos no sentido de se avaliar o nível de ocorrência de tais metais,

bem como sua toxicidade e biodisponibilidade nessas áreas (MACHADO *et al.*, 2002; ONOFRE *et al.*, 2007).

2.6 Biogeoquímica de Fe e S em solos de mangue

Os compostos de Fe e S são de grande importância nos ciclos biogeoquímicos que ocorrem nas áreas de manguezais, tendo em vista que, nesses locais, a forma principal de obtenção de energia é a Redução Bacteriana do Sulfato (RBS) (FERREIRA, 2006).

Os solos de mangue podem ter milhares de espécies de bactérias, sendo, portanto, locais com grande potencial de exploração para estudos no ramo da microbiologia. Dentre as principais bactérias encontradas nessas áreas pode-se citar: as dos filos *Euryarchaeota* (metanogênica que habita as camadas mais superficiais) e *Crenarchaeota* (expressiva em camadas mais profundas); além de outras das ordens *Desulfobacterales*, *Desulfovibrionales* e *Desulfuromonales*, relacionadas à sulfato-redução e formação da pirita na camada anaeróbia do perfil do solo. A estruturação das comunidades de procariotos nos solos em questão é influenciada pelos diversos tipos de vegetação, pelos fatores edáficos e também por variações temporais (CURY, 2006).

Sabe-se que todo o processo geoquímico envolvido nas áreas de manguezais é resultado da interação de diversos fatores, tanto bióticos (biota e flora locais), quanto abióticos (por exemplo, o clima, que influencia o ciclo hidrológico; dinâmica da sedimentação etc) (COSTA *et al.*, 2004).

Dessa forma, os solos de manguezais geralmente apresentam baixos valores de potencial redox e valores de pH próximos da neutralidade. Entretanto, tais condições são constantemente alteradas, em virtude do fluxo de marés que, provocando alterações no meio, interferem diretamente no equilíbrio dos minerais e na dinâmica de elementos sensíveis a essas alterações, tais como o ferro e o enxofre (FERREIRA, 2006).

Nesses ambientes, a taxa de difusão do oxigênio é baixa, ficando cerca de 10.000 vezes menor quando comparado a um solo bem drenado, ou seja, valor bastante inferior ao da demanda microbiana, que rapidamente consome o pouco O₂ existente no local. Assim, o processo de obtenção de energia fica sob responsabilidade de microrganismos anaeróbicos, que passam a utilizar outras espécies químicas como receptoras de elétrons, dentre as quais destacam-se: NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻ e CO₂ (OTERO, 2000).

Hill (1982) afirma que os ambientes de manguezais possuem um bom fornecimento de ferro reativo (vindo do intemperismo das rochas e dos solos das áreas vizinhas), um abastecimento regular de sulfatos (vindos do mar), uma boa quantidade de matéria orgânica e condições anaeróbicas prevalentes no meio. Todos esses fatores, em conjunto, favorecem a ocorrência da RBS que, conforme dito, é um processo dominante no manguezal.

Em relação à importância do material orgânico no processo da RBS, sabe-se que o mesmo vem principalmente da vegetação e apresenta-se com um baixo grau de decomposição. Assim, os exsudatos liberados pelas raízes são boas fontes de matéria orgânica para o meio, pois suas substâncias constituintes (cerca de 90% de carboidratos e 10% de aminoácidos) são bons substratos para as reações da redução do sulfato (OTERO, 2000).

Durante o processo da RBS, o sulfato é reduzido a sulfeto pela ação das bactérias redutoras do sulfato; este é o primeiro passo para o processo de formação da pirita, que possui um estreito vínculo com os ciclos biogeoquímicos do Fe e do S no solo e é positivamente influenciada pelo fluxo das marés. De forma simplificada, o processo de piritização prossegue com a oxidação do sulfeto a dissulfeto, que reage com minerais de ferro presentes no solo (ANDRADE e PATCHINEELAM, 2000; FERREIRA, 2002).

O sulfeto gerado no início da RBS, na presença de ferro reativo, pode precipitar sob a forma de sulfetos de ferro. Estes podem formar a chamada fração AVS do solo (Sulfetos Voláteis em Meio Ácido), que é constituída por minerais pouco estáveis, tais como greigita (Fe_3S_4) e mackinawita (FeS) ou então formar a pirita (FeS_2), que é o produto final de maior estabilidade da redução bacteriana do sulfato (FERREIRA, 2006). Um aspecto que pode explicar a maior estabilidade da pirita quando comparada aos outros sulfetos, como a mackinawita, por exemplo, é o fato de seu produto de solubilidade ser bem inferior ao deles, o que faz com que a pirita permaneça por mais tempo no solo (Obs: K_{ps} da pirita: $2,4 \times 10^{-28}$; K_{ps} da mackinawita: $2,75 \times 10^{-18}$) (OTERO, 2000).

O processo de piritização é influenciado pelo fluxo das marés de forma positiva, haverá um favorecimento da redução do Ferro (III) a Ferro (II); ocorrerá também a remoção do bicarbonato formado na RBS, o que causa um decréscimo no pH do meio, favorecendo a formação da pirita. É de extrema importância destacar que todas as formas sob as quais o enxofre se apresenta no meio (S^0 , S-orgânico, S-pirítico, AVS e S-total) também são afetadas pelas variações no meio e pela atividade microbiana (FERREIRA, 2002).

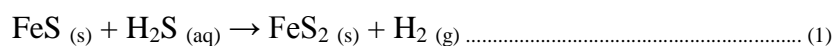
Diante do exposto, vê-se que as formas nas quais o Ferro e o Enxofre podem ser encontrados nos solos de mangue são bastante diversas e seus ciclos biogeoquímicos, que

desempenham um importante papel na gênese e mineralogia dos solos de mangue, estão, portanto, interligados.

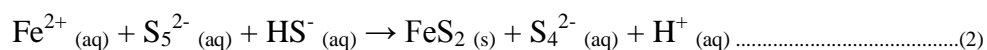
Como dito anteriormente, nos manguezais, fatores bióticos e abióticos podem alterar as condições do meio, interferindo diretamente na especiação do ferro, ou seja, determinando qual forma de ferro estará predominando naquele momento.

Otero e Macías (2001), por exemplo, avaliaram este aspecto levando em consideração seis posições fisiográficas diferentes, considerando as espécies de ferro: Fe-amorfo, Fe-cristalino, Fe-pirita e AVS-Fe. Os resultados obtidos revelaram mudanças importantes com a variação da posição na paisagem e da profundidade. As espécies Fe-amorfo e oxihidróxidos de Fe-cristalino foram dominantes nas camadas mais superficiais do solo, onde predominavam condições óxicas ($Eh > 300\text{mV}$) e subóxicas ($Eh = 100\text{-}300\text{mV}$). Já nas camadas mais internas, onde as condições redutoras eram reinantes ($Eh < -100\text{mV}$), havia predomínio de pirita.

Ainda em relação a esse estudo, observou-se que, com o aumento da profundidade, o teor de Fe-amorfo diminuía de forma significativa; já o de oxihidróxidos de Fe-cristalino, diminuía de forma mais gradual, o que não impedia de se encontrar quantidades apreciáveis dessa espécie mesmo em condições mais redutoras. A pirita teve comportamento inverso; com o aumento da profundidade, as condições do meio tornam-se mais redutoras, fazendo com que sua concentração aumentasse, obtendo valores máximos em $Eh < -150\text{ mV}$. Já a fração AVS (ex: FeS – mackinawita) foi encontrada em baixas concentrações, talvez pelo fato de serem metaestáveis e precursores da pirita, o que fica claro com a análise da seguinte reação:



Outra maneira de a pirita ser formada é diretamente da água intersticial, em solos levemente ácidos e que contêm baixas concentrações de H_2S :

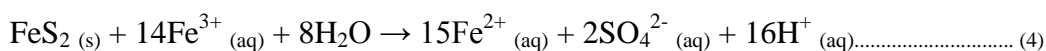
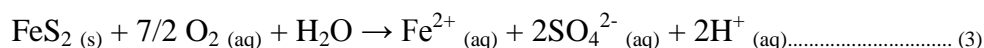


Dentre os fatores que influenciam os ciclos do Fe e do S, e, conseqüentemente, determinam quais espécies desses elementos predominam nos solos de mangue, podem ser citadas ainda a presença e atividade da vegetação. De fato, sabe-se que certas espécies vegetais têm a capacidade de oxidar suas rizosferas, translocando O_2 para as estruturas

radiculares na sub-superfície, promovendo a difusão desse gás para as redondezas (FERREIRA, 2006). Isso foi comprovado por Andrade e Patchineelam (2000), que, através de estudos com as espécies *Avicennia* e *Rhizophora*, constataram que a primeira conduz uma maior quantidade de oxigênio pelas suas raízes, quando comparada com a segunda.

Dessa forma, há um predomínio de condições oxidantes nos arredores das raízes da *Avicennia*, propiciando a oxidação dos sulfetos e, de forma indireta, diminuindo as concentrações de pirita. Além disso, tais condições aumentam a biodisponibilidade de metais traços ali presentes. Já as raízes da *Rhizophora* determinam elevadas condições de redução, tendo em vista que a oxidação em sua rizosfera é relativamente baixa, permitindo maiores associações de metais com a pirita, tornando-os menos disponíveis no meio (ANDRADE e PATCHINEELAM, 2000).

Esse efeito oxidante de algumas espécies vegetais provoca a oxidação da pirita (FeS_2) e uma consequente acidificação do meio, em virtude da liberação de íons H^+ . Isso pode ser evidenciado analisando-se as reações abaixo (OTERO e MACÍAS, 2001):



Ferreira (2006), analisando a influência da espécie *Spartina* sobre o processo de formação dos solos de mangue, observou uma elevada concentração de espécies de ferro em substratos vegetados, devido à translocação e precipitação de Fe^{2+} nas camadas superficiais. Tal fato está relacionado à evapotranspiração desses vegetais, onde íons Fe^{2+} são translocados em direção às raízes e lá, diante de condições mais oxidantes, precipitam sob a forma de oxihidróxidos. Foi observado ainda que a concentração de ferro em substrato não vegetado é mais uniforme.

A fauna, em especial os caranguejos, também pode alterar as condições do meio, principalmente devido à bioturbação (SCHMIDT *et al.*, 2005). Através desse processo de translocação, há um retrabalhamento das partículas do solo, levando compostos reduzidos às condições oxidantes das camadas superficiais ou compostos oxidados para a sub-superfície, por conta da construção de canais biológicos. Tudo isso colabora para alterações nas condições físico-químicas do meio, que afetam a biogeoquímica do Fe e do S nesses solos. Tais elementos são sensíveis às modificações na água intersticial e na fase sólida desse ecossistema (FERREIRA, 2006).

2.7 REFERÊNCIAS

ALVES, A. *et al.* **Condições ambientais e estado de degradação no estuário da bacia hidrográfica do Acaraú: Ceará.** In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – SBPC. Fortaleza, 2005.

ANDRADE, R. C. B. e PATCHINEELAM, S. R. Especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. **Quím. Nova**, v. 23, n. 6, p. 733-736, 2000.

ARARIPE, H. G. A.; LOPES, J. B.; BASTOS, M. E. G. Aspectos do licenciamento ambiental da carcinicultura na APA do Delta do Parnaíba. **Ambiente&Sociedade**, v. 9, n. 2, 2006.

BARBIER, E. e COX, MARK. Economic and demographic factors affecting mangrove loss in the coastal provinces of Thailand, 1979–1996. **Ambio**, v. 31, n. 4, p. 351-357, 2002.

BAGARINAU, T. U., PRIMAVERA, J. H. **Code of Practice for Sustainable Use of Mangrove Ecosystems for Aquaculture in Southeast Asia.** SEAFDEC Aquaculture Department, 2005.

BERNINI, E. *et al.* Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. **Brasil. Bot.**, v. 29, n. 4, p. 689-699, 2006.

BRASIL. **Código Florestal.** Lei n. 4771 de 1965.

BRASIL. **Resolução CONAMA n. 004, de 18 de setembro de 1985.** Dispõe sobre definições e conceitos sobre BRASIL. Reservas Ecológicas. D.O.U. de 20/01/1986.

BRASIL. **Resolução CONAMA n. 303, de 20 de março de 2002.** Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente. D.O.U. de 13/05/2002.

CAMARGO, F. A. O., SANTOS, G. A., ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, v. 29, n. 1, p. 171-180, 1999.

CARVALHO, M. E. S.; FONTES, A. L. Estudo ambiental da zona costeira sergipana como subsídio ao ordenamento territorial. **Geonordeste**, Ano XV, n. 2, p. 10-39, 2006.

CARVALHO, E. V. T., ZAGAGLIA, C. R., FERREIRA, E. Avaliação de áreas de mangues e apicuns, nos anos de 1938 e 2004, localizadas na Ilha de Santa Catarina. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 13., 2007, Florianópolis. **Anais**. INPE, 2007. p. 3805-3811.

CAVALCANTI, D. R. *et al.* Detecção de viveiros de carcinicultura e de salinas com imagens CBERS-2 e Landsat, localizados na APA Delta do Parnaíba. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 13., 2007, Florianópolis. **Anais**. INPE, 2007. p. 3813-3819.

COSTA, M. L. *et al.* Mineralogical, geochemical and palynological studies of late holocene mangrove sediments from northeastern Pará state, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, 2004.

CREPANI, E.; MEDEIROS, J. S. Carcinicultura em apicum no litoral do Piauí: uma análise com sensoriamento remoto e geoprocessamento. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO (SBSR), 11., 2003, Belo Horizonte. **Anais**. p. 1541-1548.

CURY, J. C. **Diversidade de Bacteria e Archaea em solos de mangue e marisma**. 2006. 151f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

DEFEW, L. H., MAIR, J. M., GUZMAN, H. M. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p.547-552, 2005.

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

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

FIRME, L. P. **Caracterização físico-química de solos de mangue e avaliação de sua contaminação por esgoto doméstico via traçadores fecais**. 2003. 82f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

HILL, D. E. Soils in tidal marshes of northeast. **Soil Science**, v. 133, p. 298-304, 1982.

HOLGUIN, G. *et al.* The role of sediment microorganisms in the productivity, conservation, and rehabilitation of mangrove ecosystems: an overview. **Biol Fertil Soils**, v.33, p.265–278, 2001.

JAGTAP, T. G., NAGLE, V. L. Response and adaptability of mangrove habitats from the indian subcontinent to changing climate. **Ambio**, v. 36, n. 4, p. 328-334, 2007.

LABOMAR/ISME. **Estudo das áreas de manguezais do Nordeste do Brasil. Avaliação das áreas de manguezais dos Estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco.** 62p, 2005.

LUGO, A. E., SNEDAKER, S. C. **Annual Review of Ecology and Systematics.** v.5, p.39-64, 1974.

MACHADO, I. C. *et al.* Estudo da ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na ostra de mangue *Crassostrea brasiliiana* do estuário de Cananéia – SP- Brasil. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 61, n. 1, p. 13-18, 2002.

MEIRELES, A. J. A. **Análise dos impactos ambientais originados pelas atividades de carcinicultura na área de influência direta da Comunidade Indígena Tremembé/Almofala – Itarema/CE.** Parecer Técnico, 38p., 2004.

NASCIMENTO, S. Estudo da importância do “apicum” para o ecossistema de manguezal. **Relatório Técnico Preliminar.** Sergipe, Governo do Estado do Sergipe, 1993, 27p.

ONOFRE, C. R. E. *et al.* 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**, v. 7, n. 2, p. 65-82, 2007.

OTERO, X.L. **Biogeoquímica de metales pesados en ambientes sedimentarios marinos: I- Fluvisoles de la Ría de Ortigueira (NO Península Ibérica). II- Sedimentos de la Fosa hidrotermal de Guaymas (Golfo de California - México).** 2000. 308f. Tese (Doutorado), Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2000.

OTERO, X.L. e MACÍAS, F. Soil phase iron in high salt marsh soils in relation to redox potential. **FEB**, v. 10, n.8, p. 674-678, 2001.

PRADA-GAMERO, R. M., VIDAL-TORRADO, P., FERREIRA, T. O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioga (Santos, SP). **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 28, n.2, p. 233-243, 2004.

RIOS, D. A. M. **Análise dos aspectos sócio-ambientais do ecossistema de manguezal na Bacia Hidrográfica do rio Cocó, em Fortaleza-CE**. 2006. 91f. Dissertação (Mestrado), Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará – CEFET, Fortaleza, 2006.

ROSSI, M.; MATTOS, I. F. A. Solos de mangue do estado de São Paulo: caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia**, v. 15, p. 101-113, 2002.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Grupo de ecossistemas: manguezal, marisma e apicum**. São Paulo, 2000.

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

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezais Brasileiros**. 1991. 42p. Tese (Livre- Docência) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

SCHMIDT, A. J. *et al.* O papel dos apicuns na dinâmica populacional do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) em manguezais de Canavieiras – BA. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, 2., 2005, Espírito Santo. **Resumo do II Congresso Brasileiro de Oceanografia**. Espírito Santo, 2005.

SILVA, L. S., SOUSA, R. O., POCOJESKI, E. Dinâmica da matéria orgânica em ambientes alagados. In: **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. Editores: Gabriel de Araújo Santos et al. Porto Alegre, Metrópole: 2008. cap. 27, p. 525-543.

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

SOUZA-JÚNIOR, V. S. *et al.* Soil mineralogy of mangrove forest from the state of São Paulo, Southeastern Brazil. **Soil Science Society of American Journal**. v.72, n. 3, 2008.

SOUZA-JÚNIOR, V. S. de. **Mineralogia de solos e ambientes de sedimentação em manguezais do Estado de São Paulo**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

THORNTON, C., SHANAHAN, M., WILLIAMS, J. From Wetlands to Wastelands: Impacts of Shrimp Farming. **SWS Bulletin**, p. 48-53, 2003.

VALIELA, I., BOWEN, J. L., YORK, J. K. Mangrove Forests: One of the World's Threatened Major Tropical Environments. **BioScience**, v. 51, n. 10, 2001.

3 EFEITO DA VEGETAÇÃO NA GEOQUÍMICA DO FERRO EM UM MANGUEZAL DO SEMIÁRIDO DO NORDESTE DO BRASIL (ACARAÚ-CE)

RESUMO

Os solos de mangue são bastante complexos e possuem uma dinâmica marcada pela variação de diversos fatores, podendo ser os mesmos bióticos (vegetação e microbiota) ou abióticos (clima, amplitude das marés). A interação dos mesmos determina as condições físico-químicas e biológicas do meio, refletidas em parâmetros como pH e Eh. Qualquer alteração em um desses parâmetros, portanto, faz com que o equilíbrio do ecossistema seja afetado. Nas áreas de manguezais, condições como o alagamento quase que permanente fazem com que a forma preponderante de obtenção de energia seja a Redução Bacteriana do Sulfato, a qual está diretamente relacionada com o ciclo do ferro desses ambientes. Diante disso, percebe-se a necessidade de mais estudos nesse ramo da Ciência do Solo, tendo em vista que os processos envolvidos nesses locais ainda são pouco conhecidos, principalmente nos manguezais de áreas de clima semiárido. Dessa forma, o presente estudo relata a especiação e dinâmica do ferro em solos de manguezais do rio Acaraú - CE com o objetivo de se compreender a biogeoquímica deste elemento. Para obtenção de um estudo detalhado desses solos, foram determinados pH, Eh, teor de matéria orgânica, sulfato e cloreto na água intersticial, extração sequencial de ferro, bem como a respirometria em três áreas do manguezal do rio Acaraú com predomínio de plantas do gênero *Rhizophora* e *Avicennia*, bem como em uma área não vegetada. Os valores de pH encontrados foram próximos da neutralidade (8,1), sendo mais elevados na área não vegetada e mais baixos (6,9) na área colonizada por indivíduos do gênero *Rhizophora*. Já os de Eh, diminuem com a profundidade, com valores mais elevados (variação de + 90 mV a + 64 mV) na área da *Avicennia* e mais baixos na área de sedimentação (variação de + 29 mV a - 125 mV). Os resultados mostram que as formas de ferro predominantes variam de acordo com a área, profundidade e vegetação. O ferro trocável, bem como o associado à fração dos carbonatos, foram encontrados em baixas concentrações. Já os óxidos de ferro de alta cristalinidade (goethita) apresentaram teores mais elevados que os de baixa cristalinidade (ferrihidrita e lepidocrocita), sendo estes precursores de outros óxidos de ferro e que dependem da complexação por parte da matéria orgânica para se manterem no solo em concentrações significativas. O aumento da profundidade faz com que as condições do meio se tornem mais redutoras, favorecendo o processo de piritização, viabilizado pelas bactérias redutoras de sulfato. A área colonizada por indivíduos do gênero *Avicennia* apresentou os valores mais elevados de piritita em todas as profundidades, variando de $68,40 \pm 16,54 \mu\text{mol.g}^{-1}$ em superfície a $72,89 \pm 3,25 \mu\text{mol.g}^{-1}$ na camada mais profunda. Em relação à microbiologia, constatou-se, por meio da respirometria, importantes diferenças entre o comportamento das parcelas vegetadas e o da não vegetada. A área da *Avicennia*, por exemplo, apresentou os maiores valores para a produção de C-CO₂, ao passo que a área do sedimento apresentou valores baixos e uniformes. Por fim, foi constatado que os parâmetros analisados e a presença da vegetação local possuem uma relação de interdependência bastante significativa e desempenham um papel fundamental na dinâmica do ecossistema.

3 EFFECT OF VEGETATION ON THE GEOCHEMISTRY OF IRON IN A SEMIARID MANGROVE OF THE NORTHEAST BRAZIL (ACARAÚ-CE)

ABSTRACT

Mangrove soils are complex and are characterized by a dynamic variation of several factors, which may be the same biotic (vegetation and macrobiotic) and abiotic (climate, tidal range). The interaction of the latter determines the physical-chemical and biological environment, reflected in parameters such as pH and Eh. Any change in one of these parameters, therefore, affects the balance of the ecosystem. In mangrove areas, conditions such as flooding almost permanent cause the main way of obtaining energy is the bacterial reduction of sulfate, which is directly related to the iron cycle in these environments. Given this, we see the need for further studies in this branch of Soil Science, in view of the processes involved in these places are still poorly understood, especially in mangrove areas in semiarid climate. Thus, this study reports on the speciation and dynamics of iron in mangrove soils of the river Acaraú - CE with the aim of understanding the biogeochemistry of this element. To obtain a detailed study of soils, soil pH, Eh and organic matter content, and sulfate and chloride in pore water, sequential extraction of iron and respirometry in three areas of the mangrove of river Acaraú, with predominant plant of the genus *Rhizophora* and *Avicennia*, as well as a non-vegetated area. The pH values were found close to neutrality (8.1), being higher in non-vegetated area and lowest (6.9) in the area colonized by individuals of the genus *Rhizophora*. Already Eh, decrease with depth, with higher values (ranging from + 90 mV to + 64 mV) in the area of *Avicennia* and lowest in the sedimentation area (ranging from + 29 mV - 125 mV). The results show that the predominant forms of iron vary by area, depth and vegetation. The exchangeable iron and the fraction associated with carbonates were found in low concentrations. Already the iron oxides of high crystallinity (goethite) showed levels higher than those of low crystallinity (ferrihidrita and lepidocrocite), which are precursors of other iron oxides, which depend on complexation by organic matter to remain in the soil significant concentrations. The increase in depth causes the environmental conditions become more reductive, favoring the process of pyritization, made possible by sulfate-reducing bacteria. The area colonized by individuals of the genus *Avicennia* showed the highest values of pyrite in all depths, ranging from $68.40 \pm 16.54 \mu\text{mol.g}^{-1}$ on the surface to $72.89 \pm 3.25 \mu\text{mol.g}^{-1}$ in deeper layer. With regard to microbiology, it was found through respirometry, important differences between the behavior of the plots vegetated and non-vegetated. The area of *Avicennia*, for example, had the highest values for the production of C-CO₂, while the area of the sediment showed low and uniform. Finally, we found that the parameters measured and the presence of local vegetation have an interdependent relationship and play a very significant role in ecosystem dynamics.

3.1 INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas costeiros, típicos de regiões tropicais e subtropicais e diretamente influenciados pelas marés, uma vez que são áreas de transição entre os ambientes marinho e terrestre (SCHAEFFER-NOVELLI, 1991). São, portanto, considerados o elo entre a água do mar, a água doce e o continente (ROSSI e MATTOS, 2002; ONOFRE *et al.*, 2007). No Brasil, ocupam uma extensa parte do litoral, abrangendo áreas desde o extremo norte no Oiapoque (Amapá) até o sul, na Praia do Sonho, em Santa Catarina. São tidos como reservas ecológicas e sócio-econômicas (JAGTAP e NAGLE, 2007), tendo em vista que são áreas ricas em recursos pesqueiros (peixes, camarões e outros) necessários ao trabalho e à alimentação da população local. Entretanto, estas e outras atividades antrópicas têm impactado extensas áreas de manguezais (MONTEIRO *et al.*, 2004).

As áreas de manguezais são quase que permanentemente encharcadas, salobras e protegidas da ação das ondas. Devido à baixa força com que as marés atingem os manguezais e à baixa velocidade das correntes de água, constituem-se em locais ideais para deposição de partículas finas (argila, silte) e de matéria orgânica (ROSSI e MATTOS, 2002). Entretanto há exceções, tendo em vista que Souza-Júnior *et al.* (2007), em trabalhos realizados em manguezais do estado de São Paulo, mostram que a textura dos solos de manguezais pode ser arenosa. Tal fato está relacionado à gênese desses ambientes, bem como sua localização (geralmente próximos a margens de rios ou lugares onde a influência da ação das ondas é significativa).

A físico-química dos solos dos manguezais é bastante peculiar e marcada pela salinidade e hidromorfismo (PRADA-GAMERO *et al.*, 2004), além de ter como características básicas valores de potencial hidrogeniônico (pH) próximos da neutralidade e de potencial de oxi-redução (Eh) oscilando em uma faixa de valores geralmente baixos, característicos de ambientes redutores. Convém destacar que o Eh é um parâmetro de extrema importância para esse tipo de ecossistema, uma vez que o mesmo é o indicador mais importante das condições de oxidação ou redução dos solos de mangue.

Em resposta a este gradiente redox a distribuição dos microrganismos no solo de mangue varia. Sabe-se que as bactérias aeróbias estão presentes nas camadas superficiais do mesmo (regiões óxicas); já as aeróbias facultativas, podem ocorrer tanto nas zonas óxicas quanto nas anóxicas, ao passo que as anaeróbias obrigatórias, ocorrem nas zonas mais

redutoras dos solos (anóxicas) (SILVA *et al.*, 2008). O solo alagado é um ambiente bastante diversificado em relação à microbiota e alterações no metabolismo desta afetam diretamente a dinâmica da matéria orgânica (M.O.) do solo.

Nas áreas de manguezais, devido às condições de alagamento, a taxa de difusão do oxigênio é baixa, ficando abaixo da demanda microbiana, o que faz com que os microrganismos aeróbios consumam rapidamente o O₂ existente. Assim, grande parte do processo de obtenção de energia dá-se por meio de microrganismos anaeróbicos, os quais utilizam vias alternativas para que a M.O. seja degradada e utilizam outros compostos inorgânicos como aceptores de elétrons: NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻ e CO₂ (CAMARGO *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2008). À medida que o potencial redox do meio diminui, outras espécies químicas vão sendo preferencialmente utilizadas, de acordo com sua disponibilidade e, por questões relacionadas à termodinâmica das reações, na ordem acima descrita (OTERO, 2000).

Vários são os processos alternativos utilizados para a obtenção de energia nos solos de manguezais. Dependendo do composto inorgânico a ser utilizado como receptor de elétrons, determinados gêneros de bactérias são mais atuantes. Por exemplo, o processo de redução do nitrato (NO₃⁻) é viabilizado por microrganismos anaeróbios restritos do gênero *Clostridium* e a redução dos oxihidróxidos de ferro, por sua vez, por bactérias dos gêneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Geobacter*, dentre outros. Já as dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas*, realizam a Redução Bacteriana do Sulfato (RBS), de extrema importância para a geoquímica das áreas de manguezais (OTERO, 2000; HOLGUIN *et al.*, 2001; SILVA *et al.*, 2008).

No caso dos solos de manguezais, o intenso acúmulo de M.O, a presença de ferro e sulfato (SO₄²⁻), bem como a predominância de condições anaeróbicas, favorecem a ocorrência da RBS. Este processo consiste basicamente na redução do sulfato a sulfeto, por meio das bactérias redutoras do sulfato; o ferro reduzido no processo pode reagir com sulfetos (PRADA-GAMERO *et al.*, 2004) e originar compostos de baixa estabilidade, como por exemplo, greigita (Fe₃S₄) e mackinawita (FeS), ou um produto de estabilidade maior, tal como a pirita (FeS₂) (OTERO, 2000; FIRME, 2003, FERREIRA, 2006). Os produtos finais da RBS são materiais sulfídricos, ou seja, compostos de enxofre oxidáveis, uma vez que se encontram sob formas reduzidas. Tais compostos, quando oxidados, geram íons H⁺, promovendo a acidificação do meio em virtude da formação de ácido sulfúrico (FERREIRA, 2002; OLIVEIRA, 2005). A reação a seguir mostra a oxidação da pirita, produto termodinamicamente mais estável da RBS:



A salinidade, por sua vez, depende das condições climáticas dominantes, do período do ano (BERRÊDO *et al.* 2008), bem como da posição fisiográfica do bosque de mangue (PRADA-GAMERO *et al.*, 2004). Além disso, a entrada de água no sistema e a amplitude da maré são parâmetros importantes; geralmente valores mais elevados são registrados em áreas mais próximas do contato com o mar, enquanto valores mais baixos em áreas limítrofes aos cursos fluviais (FRUEHAUF, 2005).

É importante salientar que as condições acima descritas podem ser afetadas pela ação de fatores como a atividade da fauna e da flora locais; ação das marés e as variações sazonais, em virtude das diferentes estações climáticas (LUTHER *et al.*, 1991). Dessa forma, alterações em pelo menos um desses fatores podem provocar modificações nos atributos biogeoquímicos dos solos de mangue.

Sabe-se ainda que fatores tais como temperatura, aporte e qualidade da M.O. e distribuição e intensidade das chuvas, atividade da fauna e flora podem exercer influência direta na dinâmica biogeoquímica dos solos de manguezais (FERREIRA, 2006). Entretanto poucos estudos foram realizados levando em consideração as singularidades dos manguezais do Nordeste, uma vez que a maioria dos estudos concentra-se na região Sudeste do país (NASCIMENTO, 1993; FERREIRA, 2002, 2006; SOUZA-JÚNIOR, 2006; SOUZA-JÚNIOR *et al.*, 2008).

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo analisar o comportamento geoquímico das formas de ferro nos solos de manguezal do rio Acaraú – CE, determinando quais espécies predominam no solo e sob quais condições geoquímicas. Além disso, detalhar o comportamento biogeoquímico do ferro levando-se em consideração parâmetros tais como a profundidade e a presença ou não da vegetação e atividade microbiana.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Área de estudo

- Localização e descrição da área de estudo

A Bacia do Acaraú é considerada a segunda maior bacia hidrográfica do Ceará; está localizada na região norte do estado, é drenada predominantemente pelo rio Acaraú (LOPES *et al.*, 2008a) e possui uma área de aproximadamente 14.500 km². O município de Acaraú, com uma área de cerca de 842,88 km², abriga uma região que compreende áreas de manguezal, planícies de maré e campos de dunas, os quais constituem a chamada Região Estuarina do rio Acaraú (ARAÚJO E FREIRE, 2007a) (Figura 3.1).

A região de estuário possui cerca de 80 km² de área e tem sido foco de vários estudos relacionados aos impactos ambientais causados pela ação antrópica (MEIRELES *et al.*, 2007; ARAÚJO e FREIRE, 2007a, ARAÚJO E FREIRE, 2007b; AMORIM, 2009) que têm comprometido a dinâmica do estuário, com o desenvolvimento da carcinicultura e o desmatamento do mangue (ARAÚJO E FREIRE, 2008).

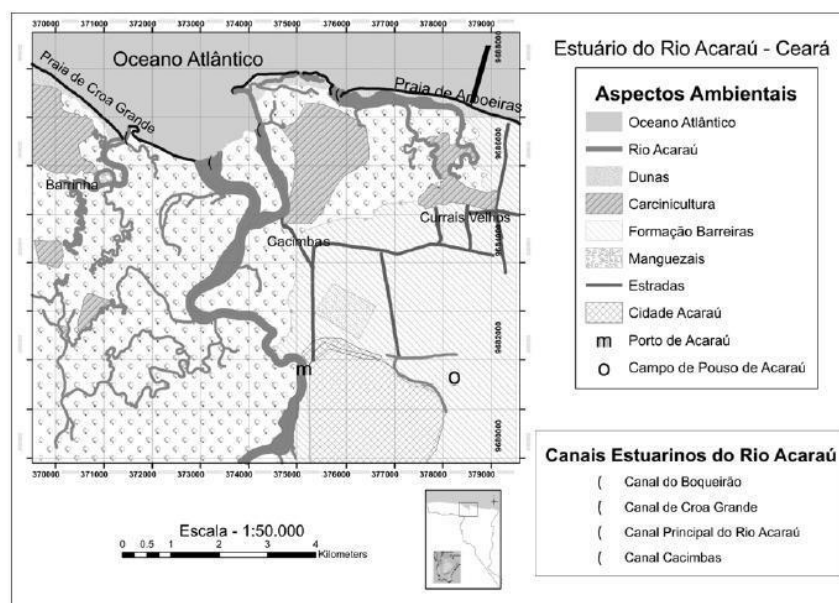


Figura 3.1- Mapa base da área estuarina do rio Acaraú (Fonte: ARAÚJO E FREIRE, 2008).

Os solos predominantes na bacia do Acaraú são, de acordo com o atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006): Argissolos, Latossolos, Luvisolos, Neossolos Flúvicos, Neossolos Litólicos e Planossolos (IPLANCE, 1992 – Mapa de Solos do Estado do Ceará).

Em relação à vegetação a mesma é constituída basicamente por espécies dos gêneros *Rhizophora*, *Avicennia*, *Laguncularia* e *Conocarpus*. Entretanto, no Ceará, essa combinação de espécies pode variar de acordo com as condições ambientais locais (LABOMAR/ISME, 2005).

De acordo com a classificação de Köppen, o clima pode ser considerado Tropical Quente Semi-árido Brando, do tipo Aw (tropical chuvoso) (LOPES *et al.*, 2008a); a pluviosidade média é de 1.139,7 mm; a temperatura média varia de 26° a 28°C; o período chuvoso vai do mês de janeiro ao mês de abril e o relevo é marcado pela presença de Planícies Litorâneas e Tabuleiros Pré-Litorâneos (IPECE, 2006).

- Determinação dos pontos de amostragem

Os pontos de amostragem (Tabela 3.1 e Figura 3.2) foram escolhidos levando-se em consideração diferenças quanto à posição fisiográfica e presença de vegetação.

Dessa forma, foram definidas três áreas amostrais (Figura 3.3):

Tabela 3.1- Coordenadas geográficas das 3 áreas de amostragem.

Ambientes	Vegetação	Coordenadas Geográficas	
		Latitude (S)	Longitude (W)
Área 1- RH	<i>Rhizophora</i>	2°50'58,1"	40°04'48,4"
Área 2- AV	<i>Avicennia</i>	2°50'06,7"	40°04'36,2"
Área 3- SED	Não vegetada	2°50'29,0"	40°04'37,6"

3.2.2 Etapas de campo

- Amostragem dos solos de manguezal

A coleta foi realizada no mês de março/2009 (período chuvoso na região). Em cada ponto definido, foram coletadas 5 amostras com tubos de policarbonato (5 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento), acoplados a um amostrador feito de aço inox. Os tubos contendo as amostras foram fechados hermeticamente com o auxílio de uma cápsula feita do mesmo material dos tubos (Figura 3.4); estes foram mantidos sob refrigeração (em caixa de isopor, sob baixa temperatura) e transportados até o laboratório na posição vertical. Todos esses cuidados visavam impedir a oxidação das amostras. No laboratório, as amostras foram então seccionadas (0-10; 10-20; 20-30; 30-40 cm) e mantidas congeladas até o momento da análise.



Figura 3.2- Localização da área e sub-áreas de estudo (Fonte: Google Maps, 2003).



Figura 3.3- Áreas de estudo: RH (*Rhizophora*), AV (*Avicennia*) e SED (sedimento) (Fonte: MARQUES, A. G. B., 2009).



Figura 3.4- Etapas básicas de coleta em solos de manguezais (Fonte: LOPES, C. C., 2009).

- Medição de parâmetros físico-químicos

A medição do potencial hidrogeniônico (pH) e do potencial de oxi-redução (Eh) de todas as amostras foi feita no próprio local de coleta, com o auxílio de aparelhos portáteis (Figura 3.5).

As leituras de pH foram obtidas com o auxílio de um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0. As leituras finais de Eh, até então obtidas com um eletrodo de platina, foram corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV).



Figura 3.5- Determinação em campo dos valores de pH e Eh do solo (Fonte: MARQUES, A. G. B., 2009).

3.2.3 Etapas de laboratório

As análises físicas, químicas e microbiológicas de rotina foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciências do Solo, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará. As leituras de ferro, feitas via absorção atômica, foram realizadas na Embrapa e no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC. Além disso, as análises de C (C.O.), N e S (via combustão seca) foram realizadas no Departamento de Edafologia e Química Agrícola – Faculdade de Biologia da Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.

As análises de rotina foram realizadas de acordo com a metodologia proposta em EMBRAPA (1997) e são descritas a seguir.

- Análises físicas, químicas e microbiológicas

Análise Granulométrica: Utilizando-se terra fina seca ao ar (TFSA), as amostras de solo passaram por pré-tratamentos. Por serem os solos de manguezais ricos em M.O. e salinos, utilizou-se peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30% para oxidar a M.O. e álcool etílico (C₂H₅OH) a 60% para a eliminação do excesso de sais, a fim que a ação do dispersante utilizado, hexametáfosfato de sódio (NaPO₃)₆ 0,015 mol.L⁻¹ não fosse prejudicada. Em seguida, as amostras foram submetidas à agitação mecânica horizontal por um período de 16 horas e foi então aplicado o Método da Pipeta.

Umidade gravimétrica: A amostra deformada foi colocada em uma lata de alumínio de peso conhecido e encaminhada à estufa a uma temperatura de 105°C por um período de 24 horas. Em seguida, foi determinada a massa do sistema e a umidade calculada da seguinte maneira:

$$u\% = \frac{100(mu - ms)}{ms} \dots\dots\dots (6)$$

Onde: mu = massa da amostra e ms = massa da amostra seca

Sulfato: A determinação do sulfato solúvel (SO₄²⁻) foi realizada por colorimetria. Para isso, uma alíquota de 0,2 mL da amostra da solução do solo (obtida pela centrifugação de, aproximadamente 50 g de solo) foi pipetada, tendo sido acrescentados 9,8 mL de água deionizada, 1 mL de ácido clorídrico (HCl) 6N e 0,5 g de cloreto de bário hidratado (BaCl₂.2H₂O). Este último foi adicionado minutos antes da leitura no fotocolorímetro (420 µm), com o objetivo de precipitar o sulfato.

Cloreto: Tal análise consistiu na determinação volumétrica do cloreto (Cl⁻) com solução de nitrato de prata (AgNO₃ 1N), tendo o cromato de potássio (K₂CrO₄) como indicador. Para isso, pipetou-se uma alíquota de 0,1 mL da amostra da solução do solo, tendo sido acrescentados 9,9 mL de água deionizada e cerca de 5 gotas do indicador. Em seguida, agitou-se bem o sistema e a amostra foi titulada com o nitrato, até que uma coloração vermelho persistente fosse obtida.

Carbono Orgânico (C.O.), N e S: Utilizou-se TFSA e a análise foi realizada via combustão seca em Analisador Elementar LECO-CNS 2000. Esse procedimento foi realizado no Departamento de Edafologia e Química Agrícola – Faculdade de Biologia da Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.

Respirometria Basal do Solo ou Produção de C-CO₂: A metodologia utilizada é a proposta em Mendonça e Matos (2005) e realizada nos solos das três áreas de estudo, em triplicata e utilizando-se amostras das profundidades de 0-10, 10-20 e 20-30cm. O experimento foi realizado em células aeróbias com substrato que apresenta comportamento diferente em condições de anaerobiose, com a retirada de todas as raízes da massa de solo utilizada. Fez-se uso de TFSA e cada amostra pesava cerca de 50,0 g. Foi então determinada a umidade inicial das amostras e a mesma foi elevada para cerca de 60-70% da capacidade de campo. Após esse procedimento, o experimento foi montado e as amostras colocadas em recipientes hermeticamente fechados. Nesses recipientes, além da amostra, foi colocado também um copo plástico contendo 20 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,5 mol.L⁻¹), para a captura do C-CO₂. Além disso, foi adicionado outro copo plástico contendo 20 mL de água, a fim de que a umidade do sistema fosse mantida constante. Tal sistema foi incubado a uma temperatura de aproximadamente 25°C. Após 48 horas, os recipientes foram abertos (procedimento realizado de forma cronometrada, a fim de que o período de troca de ar fosse o mesmo para todas as amostras) para a retirada do frasco contendo o hidróxido. Pipetou-se então 10 mL da solução de NaOH previamente incubada, adicionou-se 10 mL de uma solução de BaCl₂ 0,05 mol.L⁻¹ e 3 gotas do indicador fenoftaleína 1%. Procedeu-se então à titulação com solução de HCl 0,25 mol.L⁻¹, imediatamente após a adição do indicador. O processo da titulação termina quando a solução deixa de ter uma coloração violeta e passa a ser incolor. Todo esse procedimento foi realizado por um período de 10 dias.

Extração Sequencial de Ferro: O processo da extração sequencial das formas de Fe consistiu de uma combinação de métodos propostos por Tessier *et al.* (1979), Huerta-Díaz e Morse (1990) e Fortín *et al.* (1993), a qual permite a diferenciação de 6 frações, que foram denominadas F1, F2, F3, F4, F5 e F6. Esse procedimento permite fazer inferências sobre a especiação geoquímica do Fe no solo. A extração de cada fração foi realizada da seguinte forma:

✓ **F1 – Fe trocável e solúvel:** A massa de solo utilizada foi de, aproximadamente, 2,0000g. A extração foi realizada utilizando-se 30 mL de uma solução de cloreto de magnésio (MgCl₂) 1M com pH 7,0. O sistema foi então submetido à agitação por um período de 30 minutos. Em seguida, foi realizada centrifugação (3500 rpm por 30 minutos). Depois disso, o sistema foi filtrado, separando o resíduo do sobrenadante, que foi analisado por foto-absorção atômica (para a determinação do ferro trocável e solúvel). O resíduo obtido nessa etapa, o qual é o ponto de partida para o procedimento da etapa seguinte, visto que a extração é sequencial, foi lavado com cerca de 20 mL de água.

✓ **F2 - Fe associado à fração carbonatos:** Ao resíduo da etapa anterior, foram adicionados 30 mL de uma solução de acetato de sódio (CH_3COONa) 1M a pH 5,0. O sistema foi submetido à agitação por 5 horas, seguida por centrifugação e filtração. O resíduo obtido foi então lavado e utilizado na etapa seguinte.

✓ **F3 – Fe associado à ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** A extração foi realizada adicionando-se ao resíduo anterior 30 mL de uma solução de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0,04M + ácido acético (CH_3COOH) 25% (v/v). Em seguida, o sistema foi submetido a 6 horas de agitação à temperatura de 30°C, logo após tendo sido encaminhado para centrifugação e posterior filtração. O resíduo obtido foi então lavado e separado para a etapa posterior.

✓ **F4 – Fe associado à lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$):** Ao resíduo obtido na etapa anterior, foram adicionados 30 mL da solução extratora (cloridrato de hidroxilamina 0,04M + ácido acético 25% (v/v)). Em seguida, o sistema foi submetido a 6 horas de agitação à temperatura de 96°C, logo após tendo sido encaminhado para centrifugação. Após esse procedimento, o sistema foi filtrado e o resíduo separado para etapa posterior.

✓ **F5 - Fe associado oxihidróxidos de Fe cristalinos (goethita – $\alpha\text{-FeOOH}$, hematita – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$):** A extração foi realizada utilizando-se 20 mL de solução de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0,25M + bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,11M; foram também adicionados 3 g de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Em seguida, o sistema foi submetido a 30 minutos de agitação à temperatura de 75°C, logo após tendo sido encaminhado para centrifugação. Após a filtração, o filtrado foi analisado por foto-absorção atômica e o resíduo obtido lavado com água. Nessa etapa, o bicarbonato tem a função de tamponar o meio para que a reação aconteça com a máxima eficiência das soluções, dentro da faixa de neutralidade de pH (7,3); o citrato complexa o ferro da amostra e o ditionito o reduz.

Antes da etapa de extração da fração F6 (ferro associado à pirita), o resíduo da etapa anterior sofreu um ataque com 30 mL de ácido fluorídrico (HF) 10M. Em seguida, o sistema foi submetido a agitação por um período de 16 horas. Logo após, foram então adicionados 5 g de ácido bórico (H_3BO_3) ao sistema, o qual permaneceu sob agitação durante 8 horas. O passo seguinte foi a centrifugação seguida de filtração, onde o filtrado (que contém os metais associados à fração dos silicatos) foi desprezado e o resíduo obtido lavado com água fervendo.

A etapa seguinte consistiu na eliminação da porção associada à matéria orgânica, através do ataque do resíduo da etapa anterior com 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4)

concentrado por um período de 2 horas. Após centrifugação e filtração, o filtrado foi descartado e o resíduo lavado duas vezes, a fim de ser empregado na próxima extração.

✓ **F6 - Fe associado à pirita (FeS₂):** A extração foi realizada utilizando-se 10 mL de solução de ácido nítrico (HNO₃) concentrado, sendo então o sistema submetido a 2 horas de agitação. Após centrifugação seguida de filtração (aqui o filtrado não pode ser desprezado), o resíduo foi lavado com 15 mL de água e submetido a uma nova centrifugação e filtração, e o filtrado aqui obtido foi juntado ao primeiro filtrado desta etapa, o qual não foi descartado. Dessa forma, foi extraído o ferro associado à pirita e o filtrado seguiu então para análise por foto-absorção atômica.

Dessa forma, seguindo esta metodologia, foi determinado o grau de piritização (DOP – *degree of piritization*) do ferro, o qual estabelece a porcentagem de Fe reativo (ferro extraído nas frações F1 + F2 + F3 + F4 + F5) incorporado à fração pirítica.

O DOP foi calculado da seguinte forma:

$$DOP(\%) = \left(\frac{Fe - \text{pirítico}}{Fe - \text{reativo} + Fe - \text{pirítico}} \right) \times 100 \dots\dots\dots(7)$$

- Estatística

A análise estatística dos dados foi feita com o auxílio do programa SAEG (versão 9.1-2006). Para a diferenciação das áreas, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados, levando-se em consideração as profundidades da Extração Sequencial. Já para a avaliação das diferenças estatísticas entre as áreas, foi feito o Teste de Tukey, adotando-se um nível de significância de 5% (p<0,05). Os resultados significativos foram submetidos ao teste de médias para a comparação das áreas. As correlações foram obtidas através do cálculo do coeficiente de correlação de Pearson.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Granulometria

De acordo com os dados obtidos na análise granulométrica (Tabela 3.2) dos três ambientes de estudo, observa-se que na área não-vegetada (SED) há predomínio da fração areia, a qual está presente em quantidade superior à das outras áreas (RH e AV). Os dados mostram que a concentração de areia varia de 807g.kg^{-1} a 830g.kg^{-1} , ao passo que a da argila não supera os 375g.kg^{-1} na RH (Tabela 3.2). Tal fato pode estar relacionado à ausência de vegetação, bem como à posição fisiográfica da parcela SED na zonação do estuário, uma vez que o fluxo de água nesse local é maior que nas outras, promovendo, portanto, o arraste das partículas menores (argila e silte) durante o transporte das águas costeiras (LUIZ-SILVA *et al.*, 2006).

O mesmo pode ser observado em RH, que está localizada em uma região rebaixada e, portanto, mais passível da ação das águas, justificando-se uma maior concentração de areia (436g.kg^{-1} em superfície a $497,6\text{g.kg}^{-1}$ em camadas mais profundas; Tabela 3.2) nessa área quando comparada à AV, localizada em uma região mais elevada e protegida da ação direta das marés (FRUEHAUF, 2005). Em relação à granulometria de solos de manguezais, Schaeffer-Novelli (1989) afirma que em áreas de alta energia há predomínio de solos com fração areia, ao passo que locais de baixa energia favorecem a deposição de silte e argila. Esta última também é favorecida pela pequena amplitude das marés, bem como pelo emaranhado de rizóforos e pneumatóforos encontrados nessas áreas (MENEZES, 2006).

A bioturbação por caranguejos também pode colaborar para os elevados teores de areia encontrados em superfície nesses ambientes, visto que no processo de confecção de suas galerias a areia de subsuperfície é trazida à porção mais superficial do solo. Trata-se de um processo pedogenético de translocação onde a fauna local promove um retrabalhamento das partículas no solo, de forma que a argila e o silte são transportados, acarretando em uma maior porcentagem de areia em superfície (FERREIRA, 2006).

Tabela 3.2- Dados da composição granulométrica para as 3 áreas de estudo.

Prof. (cm)	Composição Granulométrica (g.kg ⁻¹)		
	Areia	Silte	Argila
Rhizophora			
0-10	436,0	188,6	375,4
10-20	453,5	176,7	369,8
20-30	469,8	202,2	328,0
30-40	497,6	287,7	214,7
Avicennia			
0-10	319,4	364,3	316,3
10-20	331,8	386,5	281,7
20-30	409,5	336,5	254,0
30-40	516,5	284,6	198,9
Sedimento			
0-10	807,8	189,1	3,1
10-20	833,3	164,2	2,6
20-30	839,9	157,9	2,3
30-40	830,4	167,4	2,2

3.3.2 Variações de parâmetros físico-químicos

Os valores de pH (Figura 3.6A) obtidos nas três áreas de estudo caracterizam os solos como moderadamente ácidos (pH 6,7 na camada de 20-30cm de AV, por exemplo) a alcalinos (pH 8,1 – na camada mais profunda de SED). Estes valores estão em concordância com outros trabalhos relacionados a solos de ambientes estuarinos (OLIVEIRA *et al.*, 2007; BARRÊDO *et al.*, 2008). A área RH possui os valores mais uniformes em todas as profundidades (Figura 6A). Já AV, apresenta valor de pH mais elevado em superfície (7,6) e mais baixo em profundidade (pH 6,7 na camada de 20-30cm). Por sua vez, SED também apresenta variações nos dados encontrados, com valores de 8,0 em superfície e 8,1 na camada mais profunda (30-40 cm).

As diferenças encontradas nos valores de pH das parcelas vegetadas em relação a não vegetada podem estar associadas à liberação de ácidos orgânicos por parte das raízes em RH e AV, que contribuem para uma redução nos valores de pH. Observa-se que em tais áreas os valores de pH são mais baixos que na SED. Além disso, os baixos valores encontrados nas camadas mais superficiais podem estar relacionados à oxidação de sulfetos (ex: pirita), trazidos à superfície através do processo de bioturbação, o que promove a acidificação do meio e a consequente diminuição dos valores de pH do solo.

Em relação aos valores de Eh (Figura 3.6B), observa-se que RH possui um comportamento diferenciado dos demais, visto que, em superfície, é encontrado um valor

elevado (+ 435 mV), evidenciando uma zona sob condições óxicas. Entretanto, com o aumento da profundidade, os valores diminuem, caracterizando um ambiente anóxico em subsuperfície (- 81 mV). Em AV, todos os valores encontrados foram positivos, variando de + 90 mV até + 64 mV. Na parcela SED, constatou-se condições predominantemente anóxicas.

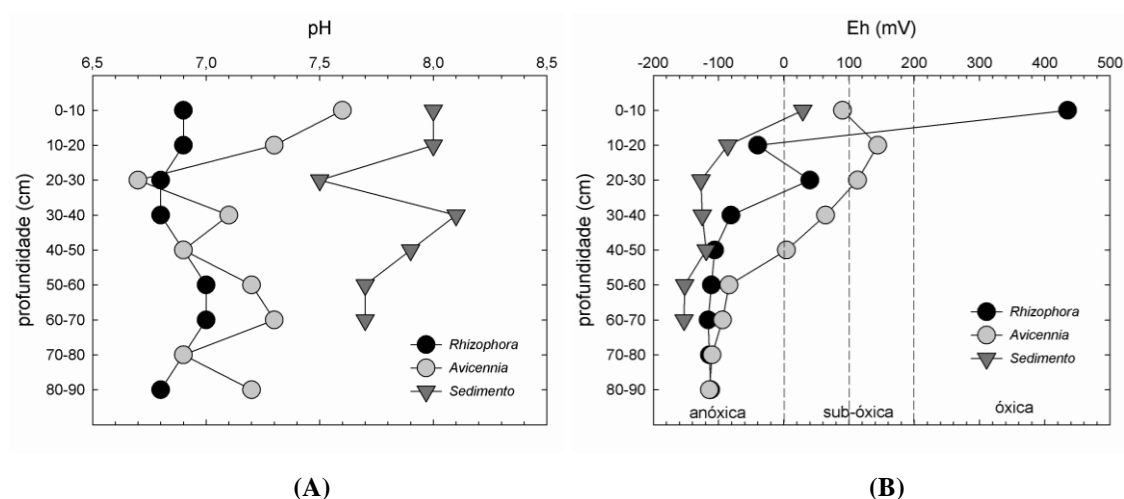


Figura 3.6- Valores de pH (A) e Eh (B) em função da profundidade nas 3 áreas.

No que diz respeito às diferenças entre os valores de Eh para RH e AV, sabe-se que indivíduos dos gêneros *Rhizophora* e *Avicennia* têm a capacidade de oxidar suas rizosferas, translocando O_2 para as estruturas radiculares na subsuperfície, promovendo a difusão desse gás para suas adjacências (FERREIRA, 2006). No caso da *Avicennia*, os pneumatóforos, aliados às lenticelas, garantem a circulação de ar dentro do espaço esponjoso (aerênquima), abundante ao longo das raízes (ALLAWAY *et al.*, 2001). Além disso, estudos mostram que a *Avicennia* possui um sistema radicular bastante complexo, constituído por quatro tipos de raízes profundas, o que pode colaborar para uma maior aeração da área colonizada (PURNOBASUKI e SUZUKI, 2005), acarretando maiores valores de potencial de oxi-redução na área AV (Figura 3.6B).

Andrade e Patchineelam (2000), em estudos sobre as relações entre metais traço e o sistema radicular de espécies vegetais que habitam o manguezal, constataram que o sistema radicular da *Rhizophora* possuía elevadas concentrações de compostos de enxofre reduzidos, quando comparados com a da *Avicennia*, onde a concentração era mais baixa. Observa-se, de fato, que os valores de Eh da área RH são inferiores aos da área AV (Figura 3.6B), o que evidencia maiores condições de redução no sistema radicular de indivíduos desse gênero. Já os valores de Eh da AV são todos positivos, indicando maiores condições oxidantes naquela

área. Convém destacar que SED apresentou valores de Eh baixos quando comparados aos das parcelas vegetadas, evidenciando condições mais redutoras.

A exemplo dos valores de pH e Eh, as diferentes formas de ferro apresentaram variações em seus valores (Tabela 3.3), uma vez que as frações obtidas estão diretamente relacionadas às condições físico-químicas do meio. Como o processo geoquímico envolvido nas áreas de manguezais é resultado da interação de diversos fatores bióticos (fauna e flora locais) e abióticos (temperatura, precipitação) (LUTHER *et al.*, 1991), qualquer mudança em um desses fatores influencia as condições do meio e, portanto, a estabilidade e presença das formas de ferro (COSTA *et al.*, 2004).

3.3.3 Extração seqüencial de ferro

Dentre as frações de ferro analisadas, observa-se que suas concentrações variam entre as áreas (Tabela 3.3), uma vez que as condições físico-químicas predominantes em RH, AV e SED são diferentes.

Analisando-se os valores das extrações, percebe-se que as concentrações de ferro trocável e solúvel (F1), assim como as do ferro associado à fração dos carbonatos (F2), foram baixas. De fato, após a realização da análise de variância dos teores de ferro extraído, não foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as áreas na quase totalidade das profundidades estudadas.

Tratando-se da ferrihidrita (F3), suas concentrações apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) em duas camadas: 0-10 cm (com os maiores valores médios encontrados em SED - $10,17 \pm 1,18 \mu\text{mol.g}^{-1}$) e 20-30 cm (RH com valor médio de $12,42 \pm 3,50 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e SED com $10,65 \pm 1,67 \mu\text{mol.g}^{-1}$) (Figura 3.7). Por se tratar de um óxido de ferro com um baixo grau de ordenamento estrutural, a ferrihidrita é precursora de outros óxidos de ferro (ex: goethita) (COSTA e BIGHAM, 2009).

Analisando-se as concentrações de ferrihidrita em AV (Tabela 3.3), percebe-se que as mesmas diminuem nas três primeiras camadas, só havendo um incremento na profundidade de 30-40 cm. Comportamento semelhante é encontrado nos teores de carbono orgânico dessa área (Tabela 3.4), o que evidencia uma eficiente complexação de Fe^{3+} , impedindo a formação da ferrihidrita por parte da M.O. Já em RH as concentrações desse

óxido aumentam com a profundidade, sendo acompanhadas por um decréscimo do C.O. da área.

A fração ferro associado à lepidocrocita (F4) não apresentou diferenças significativas ($p > 0,05$) em todas as áreas (Figura 3.8). Nas camadas mais superficiais (0-10 e 10-20 cm), AV apresentou os maiores valores médios de $11,10 \pm 4,22 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $21,61 \pm 3,05 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Já nas camadas mais profundas (20-30 e 30-40 cm), RH apresentou os teores mais elevados ($40,11 \pm 29,81 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $68,51 \pm 63,00 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente). A formação desse mineral é favorecida em condições redutoras, o que justifica o fato de que as concentrações mais elevadas de lepidocrocita foram encontradas em subsuperfície da área RH, marcada por ambiente mais redutor quando comparado a AV.

De uma forma geral, observando-se os valores encontrados para a goethita (F5- Tabela 3), percebe-se que estes são mais elevados que os da ferrihidrita, o que evidencia a condições mais favoráveis à formação de óxidos de maior grau de cristalinidade. As concentrações de goethita (F5) apresentaram diferenças significativas em todas as profundidades, exceto na última (30-40 cm) (Figura 3.9). Na camada de 0-10 cm, AV apresenta o maior valor médio ($32,96 \pm 4,22 \mu\text{mol.g}^{-1}$); na de 10-20 cm, RH e AV apresentam comportamentos semelhantes, com valores de $14,86 \pm 2,28 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $17,95 \pm 3,96 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Por fim, na profundidade de 20-30 cm, todas as áreas apresentaram comportamentos diferentes; AV apresentou o maior valor médio ($24,51 \pm 3,00 \mu\text{mol.g}^{-1}$), SED o menor ($2,69 \pm 0,64 \mu\text{mol.g}^{-1}$) e RH um valor intermediário ($13,79 \pm 1,31 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Observando-se o comportamento das concentrações de goethita e comparando-as com as da fração pirítica (F6), percebe-se que, em algumas áreas e profundidades, o comportamento das duas frações é inversamente proporcional (Tabela 3.3). Tal fato pode estar evidenciando uma formação de goethita às custas da oxidação da pirita.

A fração pirítica (F6) (Tabela 3.3) apresentou valores com diferença significativa em todas as profundidades, exceto na de 30-40 cm. Em superfície (0-10 cm), as concentrações mais elevadas de pirita foram encontradas em AV ($68,40 \pm 16,54 \mu\text{mol.g}^{-1}$), que também apresentou os maiores valores médios na camada de 10-20cm ($53,87 \pm 19,64 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Por fim, na profundidade de 20-30 cm, AV e RH apresentaram comportamentos semelhantes, com concentrações de pirita de $106,50 \pm 23,02 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $66,44 \pm 21,04 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente (Figura 3.10).

O fato de os valores de Eh decrescerem à medida que a profundidade aumenta deve-se, provavelmente, à existência de uma densidade de raízes vivas menor, além de uma menor taxa de difusão de O_2 (ANDRADE e PATCHINEELAM, 2000; FERREIRA, 2006;

Tabela 3.3- Resultado da extração sequencial de ferro.

Prof. (cm)	F1*	F2*	F3*	F4*	F5*	F6*	Fe reat	DOP
	($\mu\text{mol.g}^{-1}$)							(%)
Rhizophora								
0 - 10	0,10± 0,07	0,42± 0,15	2,69± 1,87	5,77± 0,00	21,49± 6,95	11,88± 4,55	30,48± 8,59	27,6± 2,19
10 - 20	0,30± 0,27	1,05± 0,27	4,47± 3,72	16,94± 10,26	14,86± 2,28	38,71± 8,51	37,62± 4,26	50,41± 2,76
20 - 30	2,57± 2,53	2,75± 1,32	12,42± 3,50	40,11± 29,81	13,79± 1,31	66,44± 21,04	71,64± 35,84	49,64± 5,68
30 - 40	0,52± 0,49	2,20± 1,53	17,33± 8,33	68,51± 63,00	20,81± 3,49	75,89± 58,38	109,36± 76,84	43,36± 36,01
Avicennia								
0 - 10	0,43± 0,16	0,68± 0,04	5,28± 0,68	11,10± 4,22	32,96± 4,22	68,40± 16,54	50,45± 5,72	57,02± 8,41
10 - 20	0,40± 0,22	0,78± 0,31	3,74± 1,08	21,61± 3,05	17,95± 3,96	53,87± 19,64	44,48± 1,04	53,53± 9,89
20 - 30	0,48± 0,18	0,54± 0,35	3,95± 0,69	8,64± 0,72	24,51± 3,00	106,50± 23,02	38,12± 4,26	73,30± 3,88
30 - 40	1,11± 0,91	1,96± 0,79	13,13± 4,53	17,24± 8,96	19,60± 7,25	72,89± 3,25	53,05± 15,08	58,41± 5,91
Sedimento								
0 - 10	0,12± 0,11	9,40± 2,81	10,17± 1,18	9,85± 2,09	10,58± 1,14	10,73± 3,35	40,11± 3,08	21,08± 6,47
10 - 20	0,23± 0,12	1,47± 0,38	7,33± 1,96	6,28± 1,30	4,07± 0,39	7,85± 4,60	19,38± 3,18	28,29± 15,46
20 - 30	0,22± 0,13	0,83± 0,32	10,65± 1,67	6,22± 1,37	2,69± 0,64	12,72± 2,29	20,61± 2,82	38,23± 7,31
30 - 40	0,31± 0,02	0,98± 0,02	14,46± 1,74	14,01± 2,45	9,61± 1,62	11,59± 5,12	39,37± 1,48	22,25± 7,85

* Correspondente ao ferro na fração: F1- Trocável e solúvel; F2- Carbonatos; F3- Ferrihidrita; F4- Lepidocrocita; F5- Goethita e F6- Pirita.

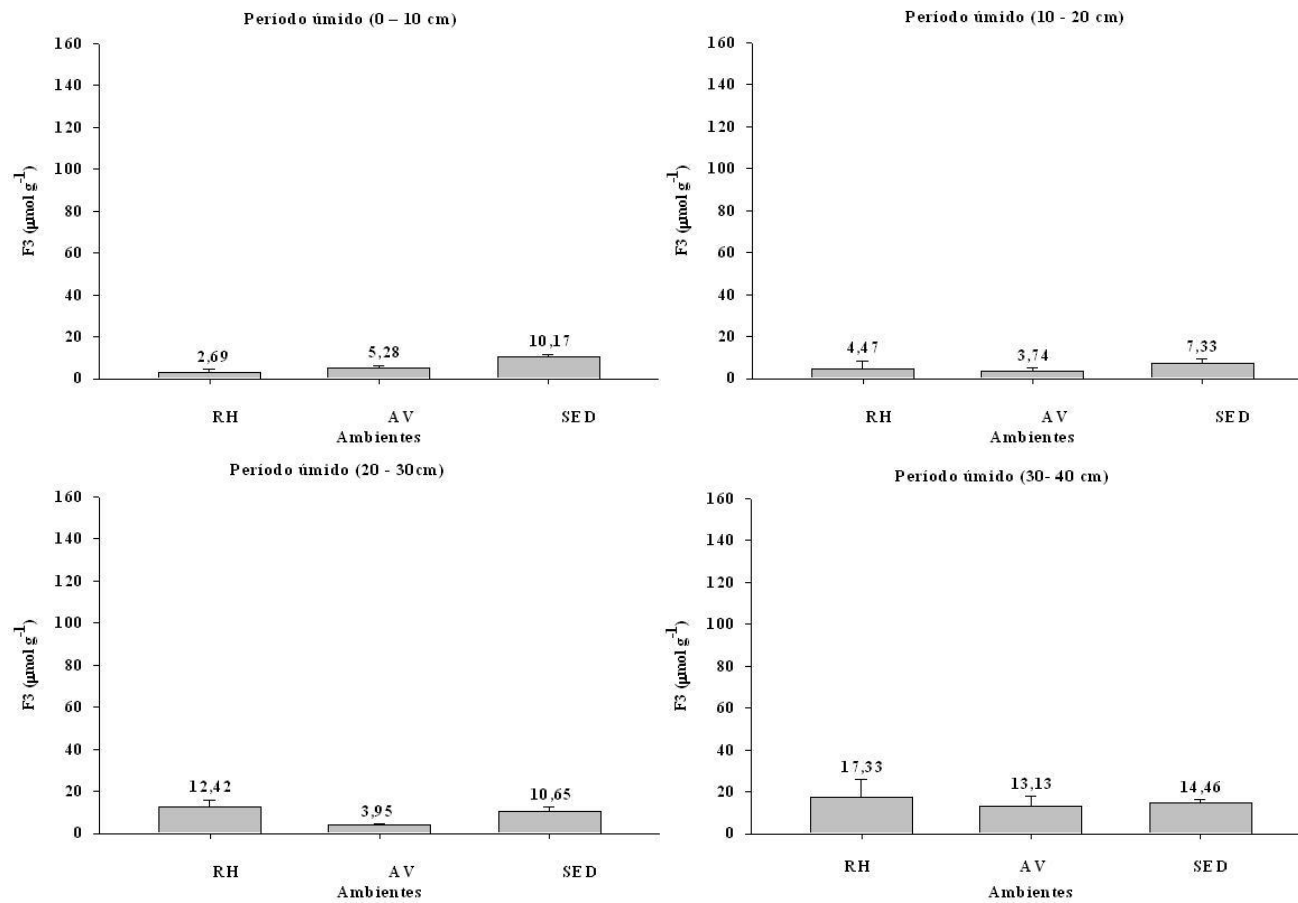


Figura 3.7- Concentração média de ferro associado à ferrihidrita (F3) em profundidade nas 3 áreas.

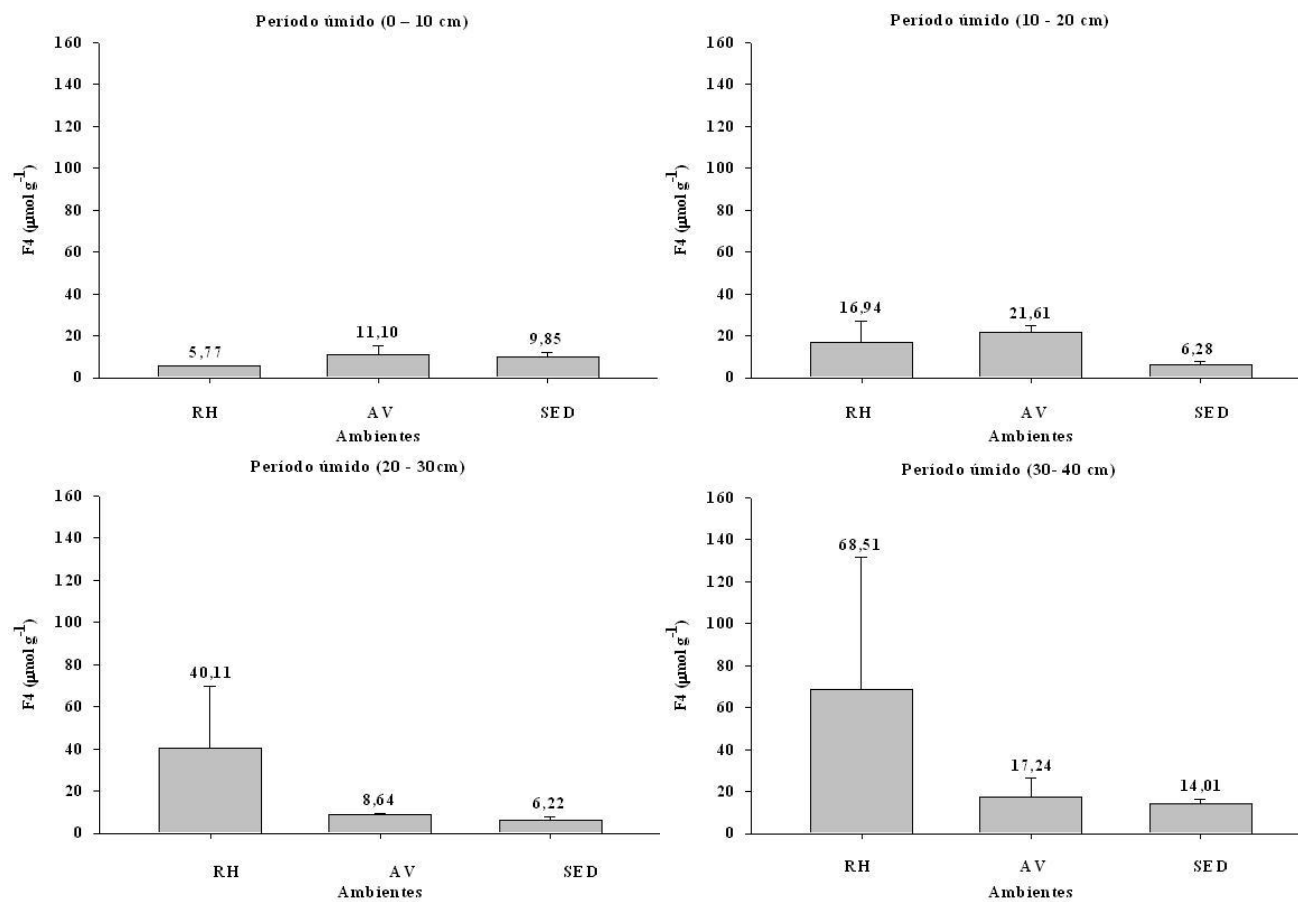


Figura 3.8- Concentração média de ferro associado à lepidocrocita (F4) em profundidade nas 3 áreas.

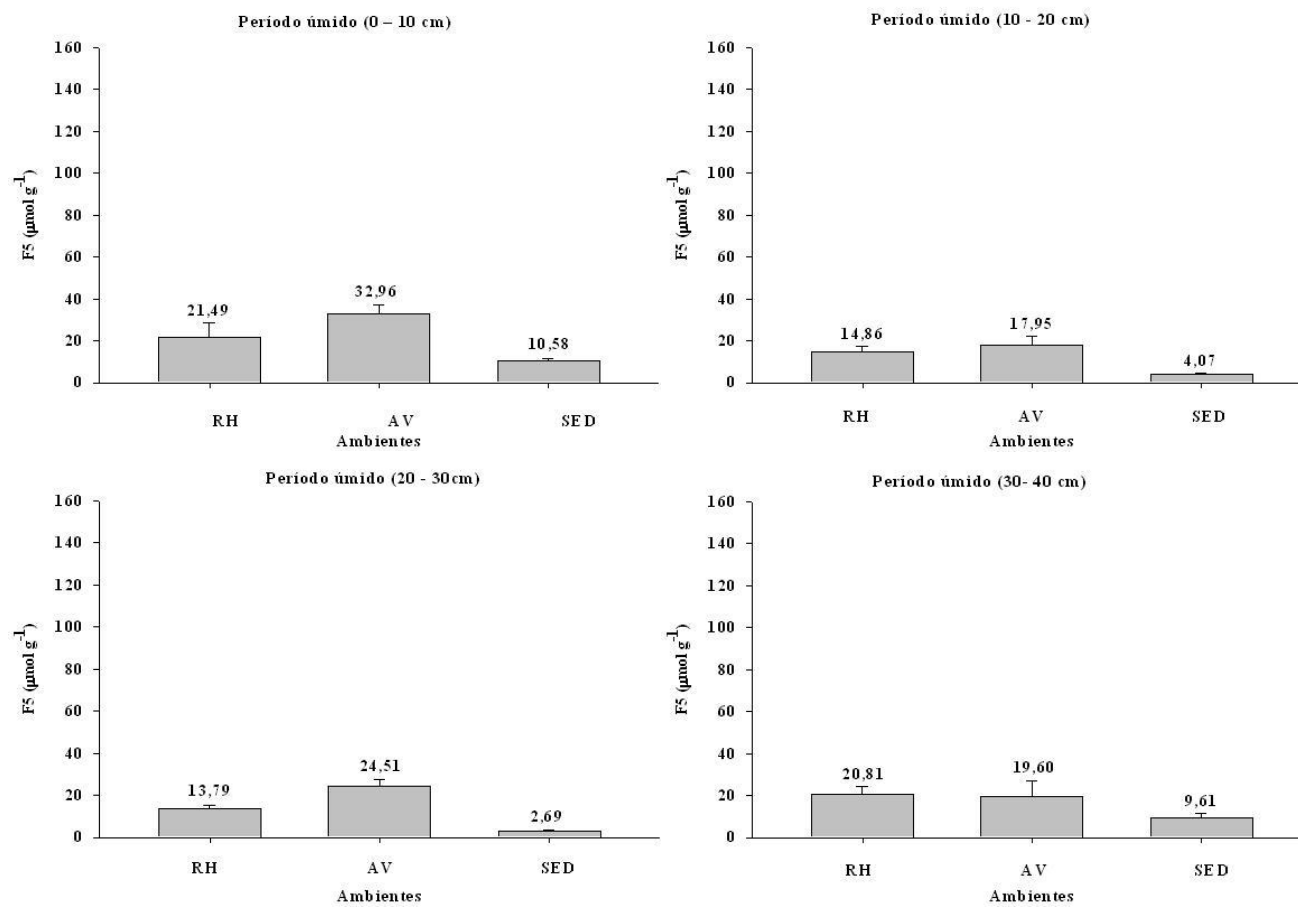


Figura 3.9- Concentração média de ferro associado à goethita (F5) em profundidade nas 3 áreas.

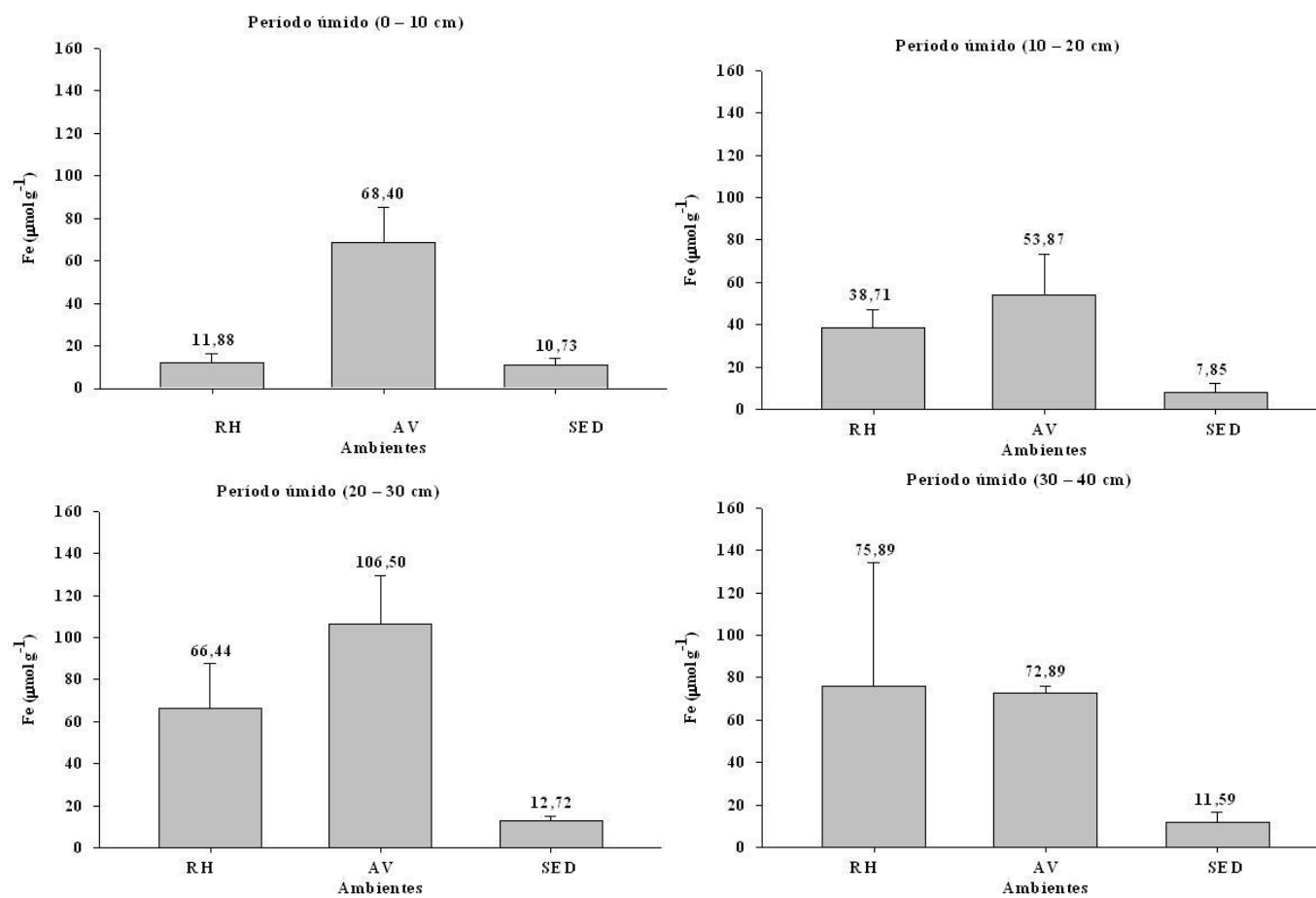


Figura 3.10- Concentração média de ferro associado à pirita (F6) em profundidade nas 3 áreas.

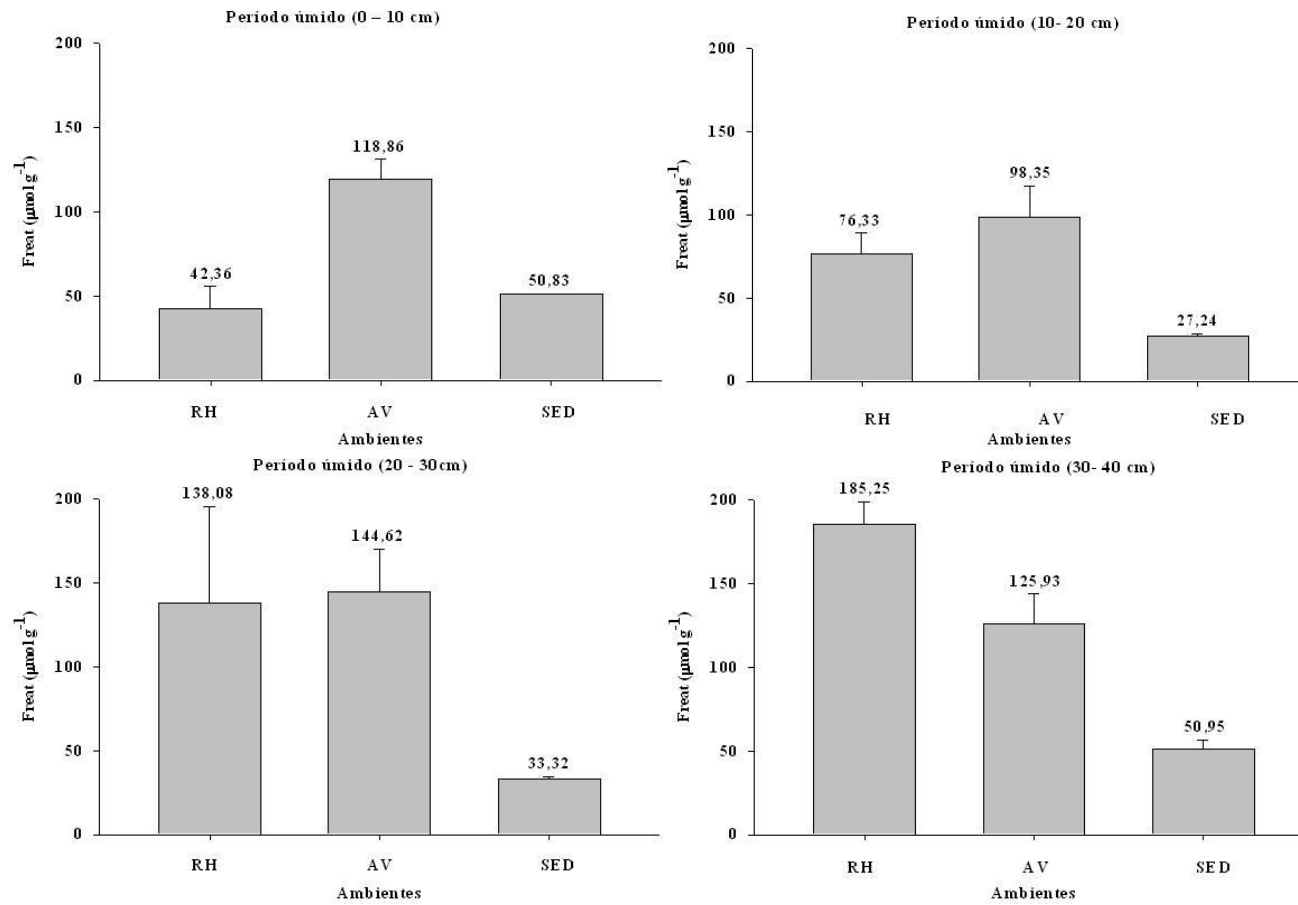


Figura 3.11- Concentração média de ferro reativo (Fe reat) em profundidade nas 3 áreas.

FERREIRA *et al.*, 2007; OTERO *et al.*, 2009). Neste sentido, a ausência de vegetação, explica não só a distribuição homogênea dos valores de Fe pirítico em SED (Tabela 3.3), como também seus menores valores de Eh (Figura 3.6B). Das três áreas, observa-se que SED apresentou os menores teores de pirita. De fato, sabe-se que a formação desse mineral pode ser essencialmente limitada por um dos seguintes componentes: sulfato, ferro reativo e M.O. (MORSE *et al.*, 2002). Analisando-se os teores de C.O. de SED (Tabela 3.4), percebe-se que os mesmos possuem valores intermediários aos de RH e AV, esperando-se uma concentração de pirita também intermediária, fato este que não aconteceu provavelmente pela existência de uma M.O. não metabolizável.

Observa-se um aumento da concentração de pirita em profundidade em todas as áreas (Tabela 3.3), posto que a formação desse mineral é favorecida em condições mais redutoras e de pH próximo a neutralidade (LUTHER III *et al.*, 2003). Além disso, observa-se que as concentrações do íon sulfato tendem a diminuir com o aumento da profundidade (Tabela 3.5), uma vez que, em subsuperfície, há uma menor disponibilidade de oxigênio para os processos de obtenção de energia, o que faz com que outros compostos, tais como o sulfato, sejam utilizados como receptores de elétrons na reação de degradação do material orgânico local, viabilizada pelas bactérias sulfato-redutoras (OTERO, 2009).

Giblin (1998), citado por Otero *et al.* (2009), faz uma análise da razão molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ na água intersticial do solo de mangue e coloca que a razão molar da água do mar é de 0,05. Valores mais baixos da relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ indicam a ocorrência da redução dos sulfatos; ao passo que, valores superiores evidenciam a oxidação dos sulfetos de ferro (pirita). Dessa forma, como todos os valores encontrados para essa relação foram inferiores a 0,05, há uma tendência de redução dos sulfetos na água intersticial do solo (Tabela 3.5).

Valores de Eh < 0 mV, aliados à presença de ferro livre no sistema, favorecem a atividade microbiana, bem como a ocorrência da RBS, daí o aumento da concentração de ferro pirítico em profundidade (RH e AV; Tabela 3.3). À medida que camadas mais profundas são alcançadas, as condições físico-químicas do meio tornam-se mais favoráveis à sulfato-redução, devido à queda nos valores de Eh. O ferro, antes livre, é então incorporado à fração F6 (pirítica).

Tabela 3.4- Teores de carbono (C) e nitrogênio (N) nos 3 ambientes estudados.

Prof. (cm)	(%)					
	C			N		
	RH	AV	SED	RH	AV	SED
0 – 10	5,91	1,1	1,44	0,25	0,05	0,05
10 - 20	4,55	1,12	2,09	0,22	0,06	0,08
20 - 30	4,72	1,00	1,11	0,26	0,05	0,02
30 - 40	1,15	1,51	0,93	0,07	0,05	0,05

Observa-se nas três áreas, que os teores de C.O. são mais elevados em locais mais próximos da superfície (Tabela 3.4). Ainda em relação à M.O. presente no meio, percebe-se que seu teor é variável, uma vez que depende diretamente da ação das marés, da produção de serrapilheira (BERNINI, 2008), bem como da concentração de raízes, daí os teores de C.O. serem mais elevados em RH, que possui uma maior densidade de raízes em áreas próximas à superfície (FERREIRA, 2006).

Tabela 3.5- Valores da relação SO_4^{2-}/Cl^- , Cloreto e Sulfato nas 3 áreas.

Prof. (cm)	SO_4^{2-}/Cl^-			Cl ⁻			SO_4^{2-}		
				(ppm)					
	RH	AV	SED	RH	AV	SED	RH	AV	SED
0 – 10	0,03	0,01	0,02	19.897,75	40.825,00	28.577,50	609,94	579,75	696,00
10 – 20	0,02	0,02	-	36.387,50	67.095,00	-	668,82	1020,59	-
20 – 30	0,02	0,01	0,02	36.141,22	79.253,75	38.162,50	841,69	846,97	664,29
30 - 40	0,01	0,01	0,01	54.847,50	73.840,00	62.125,00	635,60	903,84	315,54

Os teores de ferro reativo ($\Sigma F1 \rightarrow F5$ – Tabela 3.3) apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) em todas as profundidades. Na camada de 0-10 cm, por exemplo, AV possui a maior concentração ($50,45 \pm 5,72 \mu\text{mol.g}^{-1}$), ao passo que na de 10-20 cm RH e AV possuem comportamentos semelhantes, com teores de $37,62 \pm 4,26 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $44,48 \pm 1,04 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente (Figura 3.11). Comportamento semelhante também foi verificado na profundidade de 20-30 cm, onde as concentrações em RH e AV foram, respectivamente, $71,64 \pm 35,84 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $38,12 \pm 4,26 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Por fim, na última camada (30-40 cm), todas as áreas apresentaram comportamentos diferentes, sendo a concentração de ferro reativo (Fereat) mais expressiva em RH ($109,36 \pm 76,84 \mu\text{mol.g}^{-1}$), intermediária em AV ($53,05 \pm 15,08 \mu\text{mol.g}^{-1}$) e mais baixa em SED ($39,37 \pm 1,48 \mu\text{mol.g}^{-1}$). A ação da vegetação contribui para maiores valores de Fereat em RH e AV promovida pela oxidação da rizosfera, uma vez que isto não ocorre em SED.

Elevados valores de Fereat são importantes para a reação do ferro com os sulfetos gerados na RBS, a fim de que haja a formação da pirita em profundidade, como ocorre na camada de 20-30 cm de AV.

Os dados de Fereat e pirítico da área RH apresentam uma correlação significativa positiva ($n=4$; $r=0,9127$; $p=0,0437$), mostrando que as duas frações são diretamente proporcionais. Observando-se as concentrações obtidas (Tabela 3.3), percebe-se que a pirita e o Fereat aumentam com a profundidade. Sabe-se que o Fereat expressa o quanto de ferro ainda pode ser piritizado. Portanto, quanto mais elevada for essa concentração, mais favorecido será o processo de formação da pirita.

Tratando-se do grau de piritização (DOP – Tabela 3.3), o mesmo só apresentou diferenças significativas nas camadas de 0-10 cm e 20-30 cm da área AV. Os valores médios foram, respectivamente, $57\pm 8,41\%$ e $73\pm 3,88\%$. Observa-se ainda que os valores de DOP se comportam de forma parecida com as concentrações da pirita, geralmente nas camadas mais profundas. Sendo o Fereat um reagente do processo de formação da pirita (OTERO, 2000), o aumento do DOP está diretamente relacionado à disponibilidade do ferro nesses ambientes (BERNER, 1970; SCHENAU *et al.*, 2002), o qual torna-se o principal limitante para o aumento da concentração da fração pirítica.

Outro aspecto a ser considerado é a porcentagem do DOP em cada ambiente e profundidade. Berner (1970) afirma que quando essa porcentagem está acima de 50% significa que mais da metade do ferro já está incorporado à fração pirítica e o processo de formação desse mineral torna-se, portanto, limitado.

O Fereat pode estar limitando a formação da pirita em apenas uma camada de RH (10-20 cm; $50,41\pm 2,76\%$) e em todas as profundidades de AV, com porcentagens de $57,02\pm 8,41\%$, $53,53\pm 9,89\%$, $73,30\pm 3,88\%$ e $58,41\pm 5,91\%$, respectivamente.

3.3.4 Microbiologia – Respirimetria ou Produção de C-CO₂

Analisando-se a produção acumulada de CO₂ após 10 dias na profundidade de 0-10 cm, observa-se que a produção de C-CO₂ é mais expressiva nas áreas vegetadas (RH e AV) (Figuras 3.12), com valores próximos de 0,85 e 0,90 mg C/g amostra, respectivamente. Em SED, o valor encontrado foi de 0,50 mg C/g amostra, sendo bem inferior aos encontrados nas parcelas vegetadas (Figura 3.12).

Já na profundidade de 10-20 cm, observa-se que a produção de C-CO₂ mantém-se praticamente inalterada em AV (0,85 mg C/g amostra) (Figura 3.12) e SED (Figura 3.12) (0,40 mg C/g amostra). Já em RH, há um decaimento significativo, tendo em vista que o valor encontrado foi de 0,50 mg C/g amostra (Figura 3.12).

Por fim, na camada de 20-30 cm, AV (Figura 3.12) possui o maior valor (0,70 mg C/g amostra) e SED tem sua concentração inalterada (0,40 mg C/g amostra) (Figura 3.12). Já em RH, observa-se que ainda há um decaimento, levando a concentração para 0,35 mg C/g amostra (Figura 3.12).

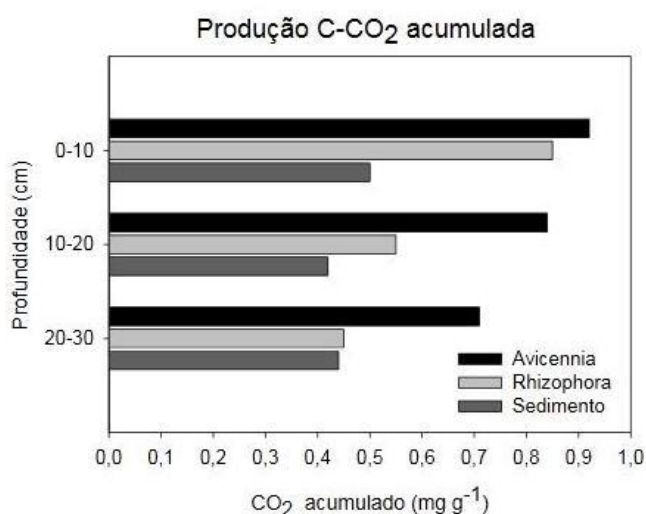


Figura 3.12- Produção acumulada de CO₂ nas três áreas de estudo.

De uma forma geral, a área AV apresenta as menores diminuições em suas concentrações com o aumento da profundidade. O mesmo não ocorre em RH, que apresenta decaimentos significativos. Já em SED, as concentrações são praticamente constantes.

Segundo Mendonça e Matos (2005), o desenvolvimento dos microrganismos no solo depende de certas condições, tais como disponibilidade de nutrientes inorgânicos, fatores ambientais (temperatura, umidade) e de condições físico-químicas adequadas (pH, Eh). No caso das áreas de manguezais, as bactérias mais comumente encontradas são as sulfato-redutoras dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfosarcena* e *Desulfococcus* (KATRIRESAN e BINGHAM, 2001).

Em relação à umidade, percebe-se que os valores são mais elevados em AV (Tabela 3.6), chegando a 177,78% na profundidade de 20-30 cm, o que parece favorecer a proliferação dessas bactérias. Já SED, apresentou os menores valores, ao passo que RH obteve valores intermediários. Relacionando-se a umidade original das amostras e as respostas obtidas na respirometria, observa-se que AV, área que possui os maiores valores

para a umidade, possui também os maiores valores para a produção de CO₂, o que evidencia condições mais adequadas para a atividade microbiana.

Tabela 3.6- Umidade gravimétrica das 3 áreas.

Profundidade (cm)	Umidade Gravimétrica (%)		
	RH	AV	SED
0 – 10	142,17	158,44	47,41
10 – 20	131,40	127,27	34,46
20 – 30	125,84	177,78	39,58

A área que obteve os maiores valores para a produção do dióxido de carbono, AV, possui elevados valores de Eh (Figura 3.6B) e pH superior a 7,0 (Figura 3.6A), predominando então condições mais oxidantes nessa área. Dessa forma, a microbiota do solo dessa área também era constituída por bactérias que utilizavam o O₂ como receptor de elétrons para o processo de degradação de M.O.

Já SED, apresentou os menores valores para a produção do CO₂ (Figuras 3.12), provavelmente devido aos parâmetros físico-químicos do meio. Os valores de pH são elevados (Figura 3.6A), alcançando valores de 8,1 e as condições são redutoras (Eh<0 mV; Figura 3.6B). Entretanto, a ausência de vegetação e, conseqüentemente, da liberação de exsudatos radiculares, que são de grande importância para o processo da sulfato-redução, limita a atividade microbiana nessa área.

Bernini *et al.* (2006) ressaltam que o material orgânico presente em locais onde há predomínio de *Avicennia* degrada-se com mais facilidade que o da *Rhizophora*. Este fato pode significar uma maior taxa de decomposição da matéria orgânica presente em AV e, portanto, um melhor substrato para o processo de piritização, o que justifica valores mais elevados de F6 nessa área (Tabela 3.3). Geralmente, a M.O. das áreas de manguezal possui relação C/N elevadas, ou seja, ela se apresenta pouco decomposta e, portanto, não completamente humificada, o que torna elevados os teores de C.O. no meio (ONOFRE *et al.*, 2007). Essa relação é mais baixa em AV (Tabela 3.4), indicando uma maior qualidade da M.O nessa área e processo de degradação é mais rápido, passível de estimular a RBS. Tudo isso contribui para explicar os maiores valores na produção de CO₂ em AV (Figura 3.12), tendo em vista que a baixa relação C/N, juntamente com as condições favoráveis do meio, propiciam uma melhor atividade da microbiota local, o que acarreta uma maior produção de dióxido de carbono na área considerada.

Bashane e Holguin (2002) afirmam que os exsudatos radiculares servem como fonte de alimento para os microorganismos em manguezais. Comparando-se SED e AV, percebe-se que a microbiota em SED teve sua atividade reduzida, uma vez que se tratava de uma área não vegetada, o que ocasionou uma baixa produção de dióxido de carbono. Entretanto, AV, que possui um sistema radicular complexo (PURNOBASUKI e SUZUKI, 2005), contribuiu de forma mais significativa para o desenvolvimento dos microorganismos na área. Tal fato também é justificado pelo fato de as condições oxidantes de AV ocasionarem a oxidação de sulfetos, amenizando os efeitos prejudiciais desses compostos sobre a microbiota local e influenciando na proliferação de novos grupos de bactérias no solo, aumentando, então, a produção de CO₂.

3.4 CONCLUSÕES

Dois fatores que se mostraram decisivos para a concentração das diversas frações de ferro nas três áreas estudadas: a vegetação e a posição fisiográfica. Nas parcelas vegetadas, aspectos da fisiologia dos indivíduos que colonizam as áreas alteram as condições físico-químicas do meio, o que faz com que os resultados obtidos sejam, na maioria das vezes, bem diferentes dos encontrados para a área não vegetada. Já a posição fisiográfica, determina como será o fluxo de água no local, influenciando as propriedades físicas do solo de cada área.

O conjunto de todos esses fatores influencia de forma direta a microbiota local, que responde às condições às quais é exposta. A avaliação das três áreas por meio da respirometria basal do solo mostrou diferenças entre o comportamento das áreas vegetadas e o da não vegetada. AV apresentou uma maior produção de C-CO₂ que, juntamente com as elevadas concentrações de pirita dessa área, evidenciou condições no meio bastante propícias ao processo de RBS. Já SED, apresentou na respirometria valores praticamente uniformes, uma vez que nessa área não há liberação de exsudatos radiculares, essenciais para a ação das bactérias redutoras do sulfato. Tal fato mostra mais uma vez o papel ativo da vegetação nos processos que ocorrem no solo.

3.5 REFERÊNCIAS

ALLAWAY, W. G. *et al.* Gas space and oxygen exchange in roots of *Avicennia marina* (Forssk.) Vierh. var. *australasica* (Walp.) Moldenke ex N. C. Duke, the Grey Mangrove. **Wetlands Ecology and Management**, v.9, p.211–218, 2001.

AMORIM, D. M. C. de M.. **Diagnóstico dos impactos socioambientais no manguezal do rio Acaraú (Ceará – Brasil) devido à carcinicultura**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado). Universidade submetida ao Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar da Universidade do Porto, 2009.

ANDRADE, R. C. B. e PATCHINEELAM, S. R. Especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. **Quím. Nova**, v.23, p.733-736, 2000.

ARAÚJO, M. V., FREIRE. G. S. S. Utilização de SIG nos estudos ambientais do estuário do rio Acaraú – Ceará. **Geonomos**, v.15. n. 2, p.09 - 19, 2007a.

ARAÚJO, M. V., FREIRE. G. S. S. Análise dos impactos ambientais causados em estuários: Estudo do estuário do rio Acaraú, Ceará-Brasil. **Caminhos da Geografia – revista online**, v.8, n. 24, p.111-123, 2007a.

ARAÚJO, M. V., FREIRE. G. S. S. Utilização de Geotecnologias: Diagnóstico Ambiental do Estuário do Rio Acaraú, Ceará, como Estudo de Caso. **Revista Pesquisas em Geociências**, v.34, n. 2, p.33-44, 2007b.

ARAÚJO, M. V., FREIRE. G. S. S. Análise ambiental da área estuarina do Rio Acaraú – Ceará. **Revista de Geologia**, v.20, n. 2, p.205-218, 2008.

BERRÊDO, J. F., COSTA, M. L., PROGNE, M. P. S. Efeitos das variações sazonais do clima tropical úmido sobre as águas e sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim, costa nordeste do Estado do Pará. **Acta Amazonica**, v.38, n. 3, p.473-482, 2008.

BASHAN, Y., HOLGUIN, G. Plant growth-promoting bacteria: a potential tool for arid mangrove reforestation. **Trees**, v.16, p.159-166, 2002.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation. **Am. J. Sci.**, v.268, p.1-23, 1970.

BERNINI, E. *et al.* Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. **Revista Brasil Bot.**, v.29, n. 4, p.689-699, 2006.

BERNINI, E. **Estrutura da cobertura vegetal e produção de serapilheira da floresta de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, estado do Rio de Janeiro, Brasil.** 2008. 150f. Tese (Doutorado), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2008.

CAMARGO, F. A. O., SANTOS, G. A., ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, v.29, n. 1, p. 171-180, 1999.

COSTA, M. L. *et al.* Mineralogical, geochemical and palynological studies of late holocene mangrove sediments from northeastern Pará state, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v.34, 2004.

COSTA, A. N. S., BIGHAM, J. M. Óxidos de Ferro. In: **Química e Mineralogia do Solo – Parte I.** Editores: Vander de Freitas Melo e Lcciu Alleoni. Viçosa, MG: SBCS, 2009. cap. X, p. 506-572.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

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

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

FERREIRA, T. O. *et al.* Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma**, v.142, p.36-46, 2007.

FIRME, L. P. **Caracterização físico-química de solos de mangue e avaliação de sua contaminação por esgoto doméstico via traçadores fecais.** 2003. 82f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

FORTIN, D., Leppard, G.G., Tessier, A. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.57, p.4391-4404, 1993.

FRUEHAUF, S.P. *Rhizophora mangle* (mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal na Baixada Santista. 2005. 232 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 29, p. 119-144, 1990.

HOLGUIN, G. et al. The role of sediment microorganisms in the productivity, conservation, and rehabilitation of mangrove ecosystems: an overview. *Biol Fertil Soils*, v.33, p.265–278, 2001.

IPECE. **Perfil Básico Municipal – Acaraú**. Fortaleza, 2006. 10p.

IPLANCE. **Mapa de solos do Estado do Ceará**. Fortaleza, 1992.

JAGTAP, T. G. E NAGLE, V. L. Response and adaptability of mangrove habitats from the indian subcontinent to changing climate. *Ambio*, v.36, n. 4, p.328-334, 2007.

KATHIRESAN, K., BINGHAM, B. L. Biology of Mangroves and Mangrove Ecosystems. *Advances in Marine Biology*, v.40, p.81-251, 2001.

LABOMAR/ISME. **Estudo das áreas de manguezais do Nordeste do Brasil. Avaliação das áreas de manguezais dos Estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco**. 62p, 2005.

LOPES, F. B. *et al.* Mapa da qualidade das águas do rio Acaraú, pelo emprego do IQA e Geoprocessamento. *Revista Ciência Agronômica*, v.39, n. 3, p.392-402, 2008a.

LOPES, J. F. B.; ANDRADE, E. M. de; CHAVES, L. C. G. Impacto da irrigação sobre os solos de perímetros irrigados na Bacia do Acaraú, Ceará, Brasil. *Eng. Agríc. [online]*, v.28, n. 1, p.34-43, 2008b.

LUIZ-SILVA, W. *et al.* Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, v. 29, n. 2, p. 256-263, 2006.

LUTHER, G.W. III *et al.* Temporal and spatial variability of reduced sulfur species (FeS_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) and porewater parameters in salt marsh sediments. **Biogeochemistry**, v.14, p.57-88, 1991.

LUTHER, G. W. III. *et al.* Iron and Sulfur Chemistry in a Stratified Lake: Evidence for Iron-Rich Sulfide Complexes. **Aquatic Geochemistry**, v.9, p.87–110, 2003.

MORSE, J. W. *et al.* Pyritization of Iron in Sediments from the Continental Slope of the Northern Gulf of Mexico. **Aquatic Geochemistry**, v.8, p.3–13, 2002.

MEIRELES, A. J. A. *et al.* Impactos ambientais decorrentes das atividades da carcinicultura ao longo do litoral cearense, nordeste do Brasil. **Revista de Geografia da UFC**, v.06, n. 12, 2007.

MENDONÇA, E. S., MATOS, E. S. Respirimetria / Evolução de C-CO₂ / C Mineralizável. In: **Matéria Orgânica do Solo: métodos de análises**. Viçosa:UFV, 2005. cap. 11, p.70-82.

MENEZES, M. O. T. de. **Análise do crescimento das florestas de mangue da planície flúvio-marinha do rio Pacoti, Ceará, entre os anos de 1985 e 2004**: 2006. 55f. Monografia, Universidade Federal do Ceará, 2006.

MONTEIRO, L. H. U. *et al.* **Evolução das áreas de manguezal do litoral nordeste brasileiro entre 1978 e 2004**, 2004.

NASCIMENTO, S. Estudo da importância do “apicum” para o ecossistema de manguezal. **Relatório Técnico Preliminar**. Sergipe, Governo do Estado do Sergipe, 1993, 27p.

OLIVEIRA, J. B. de. Atributos Diagnósticos. In: **Pedologia Aplicada**. FEALQ, Piracicaba, 2005. cap. 3, p. 218-221.

OLIVEIRA, M. L. J., VIDAL-TORRADO, P., OTERO, X. L., Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, estado de São Paulo. **Quím. Nova**, v.30, n.3, p.519-524, 2007.

ONOFRE, C. R. *et al.* 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**, v.7, n. 2, p.65-82, 2007.

OTERO, X.L. **Biogeoquímica de metales pesados en ambientes sedimentarios marinos: I- Fluvisoles de la Ría de Ortigueira (NO Península Ibérica). II- Sedimentos de la Fosa hidrotermal de Guaymas (Golfo de California - México).** 2000. 308f. Tese (Doutorado), Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2000.

OTERO, X. L. *et al.* Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia — SP, Brazil). **Geoderma**, v.148, p.318–335. 2009.

PRADA-GAMERO, R. M., VIDAL-TORRADO, P., FERREIRA, T. O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertiooga (Santos, SP). **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 28, n. 2, p. 233-243, 2004.

PURNOBASUKI, H., SUZUKI, M. Aerenchyma tissue development and gas-pathway structure in root of *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. **J Plant Res.**, v.118, p.285–294, 2005.

ROSSI, M.; MATTOS, I. F. A. Solos de mangue do estado de São Paulo: caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia**, v.15, p.101-113, 2002.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal: situação atual da pesquisa e a proteção ao ecossistema. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP – O MEIO AMBIENTE: SUA OCUPAÇÃO E RECUPERAÇÃO, 13., São Paulo, 1989. **Anais**. São Paulo: ACIESP, 1989. n.67, p. 160-163.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezais Brasileiros**. 1991. 42p. Tese (Livre- Docência) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

SCHENAU, S.J., PASSIER, H.F., REICHART, G.J., LANGE, G.J. DE, Sedimentary pyrite formation in the Arabian Sea. **Marine Geology**, v. 185, p. 393-402. 2002.

SILVA, L. S., SOUSA, R. O., POCOJESKI, E. Dinâmica da matéria orgânica em ambientes alagados. In: **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. Editores: Gabriel de Araújo Santos et al. Porto Alegre, Metrópole: 2008. cap. 27, p. 525-543.

SOUZA-JÚNIOR, V. S. de. **Mineralogia de solos e ambientes de sedimentação em manguezais do Estado de São Paulo**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

SOUZA-JÚNIOR, V. S. de. *et al.* Evolução quaternária, distribuição de partículas nos solos e ambientes de sedimentação em manguezais do estado de São Paulo. **R. Bras. Ci. Solo**, v.31, p.753-769, 2007.

SOUZA - JÚNIOR, V. S. et al. Soil mineralogy of mangrove forest from the state of São Paulo, Southeastern Brazil. **Soil Science Society of American Journal**, v.72, n. 3, 2008.

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.

4 VARIAÇÕES ESTACIONAIS NA ÁGUA INTERSTICIAL E NO SOLO DE UM MANGUEZAL DO SEMIÁRIDO (ACARAÚ – CEARÁ)

RESUMO

Sabe-se que a dinâmica das áreas de manguezais é influenciada por diversos fatores, dentre eles temperatura, regime de chuvas, amplitude das marés. A interação de tais parâmetros determina as condições físico-químicas predominantes nesses ambientes. Sendo a região do estuário do rio Acaraú – CE uma área de clima semiárido e com uma sazonalidade marcante, um estudo foi realizado no sentido de se avaliar os efeitos das variações estacionais sobre o solo e água intersticial de três áreas (RH, AV e SED) do estuário em questão. Considerando-se que mudanças químicas na água intersticial do solo são indicadoras de processos que ocorrem em ambientes sedimentares, análises mais detalhadas da solução do solo foram realizadas (determinação de salinidade, Cl^- , SO_4^{2-}), bem como da fase sólida (pH, Eh, extração sequencial de ferro, respirometria). Verificou-se que os valores da salinidade foram mais elevados em AV, alcançando valores de 75,0‰ no período úmido e 95,8‰ no período seco. Essa área também apresentou as concentrações de Cl^- mais elevadas nos dois períodos (obtenção de valores de 79.253,75 ppm no úmido e 80.799,48 ppm no seco). Em relação ao SO_4^{2-} , AV apresentou as maiores concentrações no período úmido (1.020,59 ppm), enquanto RH apresentou as mais elevadas no período seco (990,49 ppm). De uma forma geral, observa-se que a transição do período chuvoso para o de estiagem promove um maior acúmulo de sais no solo, evidenciado pelos aumentos das concentrações dos íons e dos valores de salinidade. Nesse contexto, o aumento da taxa de evapotranspiração surge como fator determinante para mudanças nas condições físico-químicas do meio, pois promove uma circulação de ar no solo mais eficiente. Dessa forma, os valores de Eh aumentaram em todas as áreas e profundidades, pois as condições tornaram-se mais oxidantes, e os valores de pH diminuíram em virtude da oxidação de sulfetos do solo. Além disso, observou-se uma redução das concentrações de todas as frações de ferro extraídas e as variações mais expressivas foram observadas na fração pirítica, que sofreu oxidação no sistema. A respirometria mostrou que a área AV foi a mais afetada por essas alterações na química do solo, uma vez que essa área apresenta as condições mais propícias para a RBS. Houve, portanto, um comprometimento da atividade microbiana, acarretando baixas concentrações de pirita no período de estiagem. Por fim, constatou-se que a marcante sazonalidade da região e os fatores por ela governados contribuem de forma direta para a oxidação de sulfetos, alterando a mineralogia e as características físico-químicas das águas intersticiais e solo desse manguezal.

4 STUDY OF SEASONAL VARIATIONS EFFECTS IN THE INTERSTITIAL WATER AND SOIL IN A SEMI-ARID MANGROVE (ACARAÚ - CEARÁ)

ABSTRACT

It is known that the dynamics of mangrove areas is influenced by several factors, including temperature, rainfall, tidal range. The interaction of these parameters determining the physicochemical conditions prevailing in these environments. Since the area of the estuary of the river Acaraú - CE has a semiarid climate with a marked seasonality, a study was conducted in order to evaluate the effects of seasonal variation on soil and pore water from three areas (RH, AV and SED) of the estuary in question. Considering that chemical changes in pore water are indicators of processes that occur in sedimentary environments, more detailed analysis of soil solution were performed (determination of salinity, Cl^- , SO_4^{2-}) as well as the solid phase (pH, Eh, sequential extraction of iron, respirometry). It was found that the values of salinity were higher in AV, reaching values of 75.0 ‰ in the wet season and 95.8 ‰ in the dry season. This area also showed the highest concentrations of Cl^- in both periods (obtaining values of 79253.75 and 80799.48 ppm ppm wet on dry). In relation to SO_4^{2-} , AV showed the highest concentrations in the wet season (1020.59 ppm), while RH showed the highest in the dry season (990.49 ppm). In general, it is observed that the transition from rainy to dry season promotes a greater accumulation of salts in the soil, as evidenced by increases in ion concentrations and salinity. In this context, the increased rate of evapotranspiration emerges as a determinant for changes in the physicochemical conditions of the medium, because it causes a movement of air in the soil more efficiently. Thus, the Eh values increased in all areas and depths, as the conditions became more oxidizing, and the pH decreased due to oxidation of sulfides in the soil. Furthermore, we observed a reduction in the concentrations of all fractions extracted iron and major variations were observed in the pyrite fraction, which underwent oxidation in the system. The respirometry showed that AV was the area most affected by these changes in soil chemistry, since this area has the most favorable conditions for the RBS. Therefore, there was an impairment of microbial activity, leading to low concentrations of pyrite in the dry season. Finally, it was found that the marked seasonality of the region and the factors which it ruled directly contribute to the oxidation of sulfides by changing the mineralogy and the physicochemical characteristics of interstitial waters and soil of mangrove.

4.1 INTRODUÇÃO

As áreas de manguezais estão localizadas na interface entre a terra e o mar e, portanto, são influenciadas por fatores terrestres e marinhos. Trata-se de um ecossistema complexo que abrange processos aeróbios e anaeróbios, possuem elevada produtividade primária e são responsáveis pela reciclagem de nutrientes minerais, bem como pela exportação de matéria orgânica aos estuários e outros ecossistemas contíguos (LUGO e SNEDAKER, 1974).

A flora desses ambientes possui características peculiares, fazendo dos manguezais ecossistemas funcional e estruturalmente únicos, tendo em vista que a mesma é constituída por indivíduos que apresentam adaptações às condições predominantes no meio que colonizam (tolerância à salinidade, raízes aéreas) (ALONGI, 2002). Em relação à fauna local, esta é composta por espécies que têm os manguezais como áreas propícias à alimentação, bem como à reprodução. Os caranguejos do gênero *Uçá* são bastante comuns nessas áreas, tendo um importante papel no processo de bioturbação, tendo em vista que, principalmente durante a maré alta, os mesmos constroem canais biológicos que colaboram para uma melhor circulação de água, reduzindo as condições anóxicas dos solos estuarinos (LABOMAR/ISME, 2005).

O ambiente físico dessas áreas inclui solos hidromórficos, o que contribui para o predomínio de condições anaeróbias nesses locais (BAGARINAO e PRIMAVERA, 2005). Assim, trata-se de solos pobres em oxigênio, com grande aporte de nutrientes e que sofrem variações de acordo com a salinidade (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999; PRADA-GAMERO *et al.*, 2004). Além disso, em relação às condições físico-químicas do meio, sabe-se que os valores do potencial hidrogeniônico (pH) variam entre ligeiramente ácidos a neutros, ao passo que os de potencial de oxi-redução (Eh) geralmente diminuem com o aumento da profundidade, possuindo valores mais elevados em superfície (FERREIRA *et al.*, 2007).

Diante da baixa difusão de oxigênio nos solos de manguezais, o processo de degradação da matéria orgânica (M.O.) nesses ambientes fica comprometido, tendo em vista que o O₂ disponível no meio é rapidamente consumido pela microbiota local, o que faz com que processos alternativos, viabilizados por microrganismos anaeróbios, passem a vigorar. Dessa forma, outros compostos inorgânicos são utilizados como aceptores de elétrons: NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻ e CO₂ (CAMARGO *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2008; BECK, 2008). Estes, à medida que o Eh do meio diminui, vão sendo preferencialmente utilizados, de acordo com

sua disponibilidade e, por questões relacionadas à termodinâmica das reações, na ordem acima descrita (OTERO, 2000).

Cada um desses processos alternativos utilizados na obtenção de energia em solos de manguezais é realizado por um determinado gênero de bactéria. As dos gêneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Geobacter*, dentre outras, por exemplo, são responsáveis pela redução dos oxihidróxidos de ferro. Já as dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas*, realizam a Redução Bacteriana do Sulfato (RBS), de extrema importância para a geoquímica das áreas de manguezais (OTERO, 2000; HOLGUIN *et al.*, 2001; SILVA *et al.*, 2008).

O grande aporte de M.O. não degradada, as condições anaeróbias do meio, bem como a presença de sulfato vindo do mar e do ferro proveniente do continente, são de extrema importância para a ocorrência da RBS. Tal processo envolve a redução do sulfato a sulfeto, o qual pode reagir com o ferro livre do sistema, formando principalmente a pirita (FeS_2), composto de significativa estabilidade do ponto de vista termodinâmico (OTERO, 2000; FIRME, 2003; PRADA-GAMERO *et al.*, 2004; FERREIRA, 2006).

Diante disso, os compostos de enxofre são importantes em ambientes como os manguezais, tendo em vista que a RBS é a forma de respiração predominante nesses ambientes (MACKIN e SWIDER, 1989). O ciclo biogeoquímico desse elemento tem sido amplamente estudado na diagênese dos solos de mangue, uma vez que envolve reações redox onde o enxofre alterna entre formas mais ou menos estáveis. Além disso, a produção de espécies reduzidas desse elemento leva, entre outras coisas, à precipitação de vários minerais (BILLON *et al.*, 2007), alterando a disponibilidade dos elementos ligantes (COOPER e MORSE, 1999). Nesse contexto, como o ferro é um elemento abundante nas áreas de manguezais, seu ciclo encontra-se interligado ao do enxofre, sendo ambos influenciados pelas variações físico-químicas do meio, podendo sofrer incrementos ou não em suas concentrações na água intersticial e na fase sólida dos solos.

Por serem os manguezais um elo entre os ambientes marinho, terrestre e de água doce e o Ceará um estado de clima predominantemente semiárido, a sazonalidade é um fator de grande importância no presente estudo, uma vez que, no período chuvoso, há um bom aporte de água doce, fator positivo para as áreas de mangue, ao passo que, nos longos períodos de seca, o abastecimento de água doce é baixo, havendo um aumento na concentração de sais na região, fato este que limita o desenvolvimento dos manguezais.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento das espécies de ferro e enxofre de solos de manguezais do rio Acaraú – CE, levando-se em consideração as variações estacionais da região. Além disso, comprovar os efeitos do clima

sobre as águas intersticiais e solos de manguezais localizados em áreas com sazonalidade marcante. Dessa forma, visa colaborar também na identificação das condições necessárias à formação e estabilidade dos minerais e mostrar como o clima influencia no ciclo de tais elementos.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Área de estudo

- Localização e descrição da área de estudo

A Bacia do Acaraú é considerada a segunda maior bacia hidrográfica do Ceará; está localizada na região norte do estado, é drenada predominantemente pelo rio Acaraú (LOPES *et al.*, 2008a) e possui uma área de aproximadamente 14.500 km². O município de Acaraú, com uma área de cerca de 842,88 km², abriga uma região que compreende áreas de manguezal, planícies de maré e campos de dunas, os quais constituem a chamada Região Estuarina do rio Acaraú (ARAÚJO E FREIRE, 2007a) (Figura 4.1).

A região de estuário possui cerca de 80 km² de área e tem sido foco de vários estudos relacionados aos impactos ambientais causados pela ação antrópica (MEIRELES *et al.*, 2007; ARAÚJO e FREIRE, 2007a, ARAÚJO E FREIRE, 2007b; AMORIM, 2009) que têm comprometido a dinâmica do estuário, com o desenvolvimento da carcinicultura e o desmatamento do mangue (ARAÚJO E FREIRE, 2008).

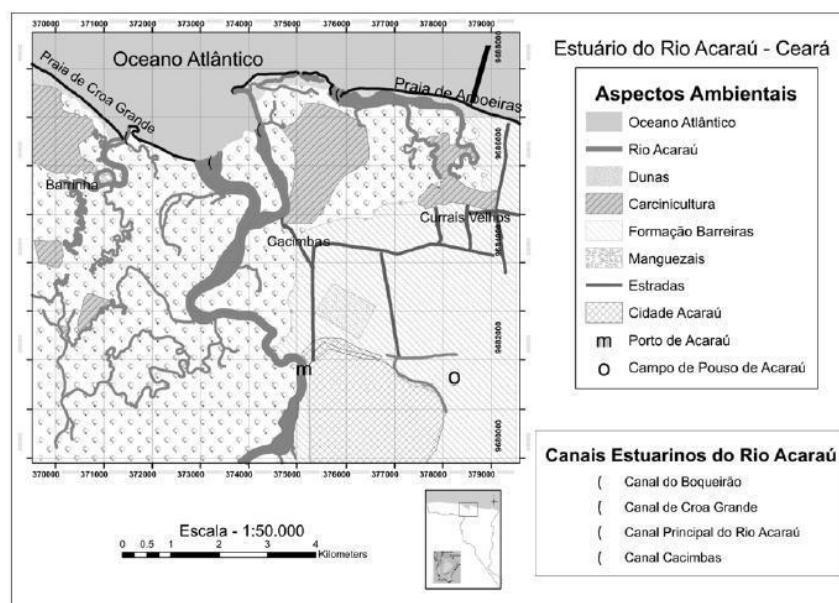


Figura 4.1- Mapa base da área estuarina do rio Acaraú (Fonte: ARAÚJO E FREIRE, 2008).

Os solos predominantes na bacia do Acaraú são, de acordo com o atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006): Argissolos, Latossolos, Luvissolos, Neossolos Flúvicos, Neossolos Litólicos e Planossolos (IPLANCE, 1992 – Mapa de Solos do Estado do Ceará).

Em relação à vegetação a mesma é constituída basicamente por espécies dos gêneros *Rhizophora*, *Avicennia*, *Laguncularia* e *Conocarpus*. Entretanto, no Ceará, essa combinação de espécies pode variar de acordo com as condições ambientais locais (LABOMAR/ISME, 2005).

De acordo com a classificação de Köppen, o clima pode ser considerado Tropical Quente Semi-árido Brando, do tipo Aw (tropical chuvoso) (LOPES *et al.*, 2008a); a pluviosidade média é de 1.139,7 mm; a temperatura média varia de 26° a 28°C; o período chuvoso vai do mês de janeiro ao mês de abril e o relevo é marcado pela presença de Planícies Litorâneas e Tabuleiros Pré-Litorâneos (IPECE, 2006).

- Determinação dos pontos de amostragem

Os pontos de amostragem (Tabela 4.1 e Figura 4.2) foram escolhidos levando-se em consideração diferenças quanto à posição fisiográfica e presença de vegetação.

Dessa forma, foram definidas três áreas amostrais (Figura 4.3):

Tabela 4.1- Coordenadas geográficas das 3 áreas de amostragem.

Ambientes	Vegetação	Coordenadas Geográficas	
		Latitude (S)	Longitude (W)
Área 1- RH	<i>Rhizophora</i>	2°50'58,1"	40°04'48,4"
Área 2- AV	<i>Avicennia</i>	2°50'06,7"	40°04'36,2"
Área 3- SED	Não vegetada	2°50'29,0"	40°04'37,6"

4.2.2 Etapas de campo

- Amostragem dos solos de manguezal

As amostragens foram realizadas em dois períodos: chuvoso (março/2008) e seco (janeiro/2009). Em cada ponto definido, foram coletadas 5 amostras com tubos de policarbonato (5 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento), acoplados a um amostrador feito de aço inox. Os tubos contendo as amostras foram fechados hermeticamente com o auxílio de uma cápsula feita do mesmo material dos tubos (Figura 4.4); estes foram mantidos sob refrigeração (em caixa de isopor, sob baixa temperatura) e transportados até o laboratório na posição vertical. Todos esses cuidados visavam impedir a oxidação das amostras. No laboratório, as amostras foram então seccionadas (0-10; 10-20; 20-30; 30-40 cm) e mantidas congeladas até o momento da análise.



Figura 4.2- Localização da área e sub-áreas de estudo (Fonte: Google Maps, 2003).



Figura 4.3- Áreas de estudo: RH (*Rhizophora*), AV (*Avicennia*) e SED (sedimento) (Fonte: MARQUES, A. G. B., 2009).



Figura 4.4- Etapas básicas de coleta em solos de manguezais (Fonte: LOPES, C. C., 2009).

- Medição de parâmetros físico-químicos

A medição do potencial hidrogeniônico (pH) e do potencial de oxi-redução (Eh) de todas as amostras foi feita no próprio local de coleta, com o auxílio de aparelhos portáteis (Figura 4.5).

As leituras de pH foram obtidas com o auxílio de um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0. As leituras finais de Eh, até então obtidas com um eletrodo de platina, foram corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV).



Figura 4.5- Determinação em campo dos valores de pH e Eh do solo (Fonte: MARQUES, A. G. B., 2009).

4.2.3 Etapas de laboratório

As análises físicas, químicas e microbiológicas de rotina foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciências do Solo, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará. As leituras de ferro, feitas via absorção atômica, foram realizadas na Embrapa e no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC.

As análises de rotina foram realizadas de acordo com a metodologia proposta em EMBRAPA (1997) e são descritas a seguir.

- Análises físicas, químicas e microbiológicas

Análise Granulométrica: Utilizando-se terra fina seca ao ar (TFSA), as amostras de solo passaram por pré-tratamentos. Por serem os solos de manguezais ricos em M.O. e salinos, utilizou-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% para oxidar a M.O. e álcool etílico (C_2H_5OH) a 60% para a eliminação do excesso de sais, a fim que a ação do dispersante utilizado, hexametáfosfato de sódio $(NaPO_3)_6$ $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ não fosse prejudicada. Em seguida, as amostras foram submetidas à agitação mecânica horizontal por um período de 16 horas e foi então aplicado o Método da Pipeta.

Umidade gravimétrica: A amostra deformada foi colocada em uma lata de alumínio de peso conhecido e encaminhada à estufa a uma temperatura de 105°C por um período de 24 horas. Em seguida, foi determinada a massa do sistema e a umidade calculada da seguinte maneira:

$$u\% = \frac{100(mu - ms)}{ms} \dots\dots\dots (6)$$

Onde: mu = massa da amostra e ms = massa da amostra seca

Sulfato: A determinação do sulfato solúvel (SO_4^{2-}) foi realizada por colorimetria. Para isso, uma alíquota de 0,2 mL da amostra da solução do solo (obtida pela centrifugação de, aproximadamente 50 g de solo) foi pipetada, tendo sido acrescentados 9,8 mL de água deionizada, 1 mL de ácido clorídrico (HCl) 6N e 0,5 g de cloreto de bário hidratado ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$). Este último foi adicionado minutos antes da leitura no fotocolorímetro (420 μm), com o objetivo de precipitar o sulfato.

Cloreto: Tal análise consistiu na determinação volumétrica do cloreto (Cl^-) com solução de nitrato de prata ($AgNO_3$ 1N), tendo o cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. Para isso, pipetou-se uma alíquota de 0,1 mL da amostra da solução do solo, tendo sido acrescentados 9,9 mL de água deionizada e cerca de 5 gotas do indicador. Em seguida, agitou-se bem o sistema e a amostra foi titulada com o nitrato, até que uma coloração vermelho persistente fosse obtida.

Salinidade: A determinação da salinidade foi realizada com o auxílio de um Refratômetro de Salinidade. A leitura foi feita colocando-se na lâmina do aparelho uma gota da solução do solo, anteriormente extraída por um processo de centrifugação de massa de solo. Em seguida determinou-se a salinidade (‰) em refratômetro.

Respirometria Basal do Solo ou Produção de C-CO₂: A metodologia utilizada é a proposta em Mendonça e Matos (2005) e realizada nos solos das três áreas de estudo, em

triplicata e utilizando-se amostras das profundidades de 0-10, 10-20 e 20-30cm. O experimento foi realizado em células aeróbias com substrato que apresenta comportamento diferente em condições de anaerobiose, com a retirada de todas as raízes da massa de solo utilizada. Fez-se uso de TFSA e cada amostra pesava cerca de 50,0 g. Foi então determinada a umidade inicial das amostras e a mesma foi elevada para cerca de 60-70% da capacidade de campo. Após esse procedimento, o experimento foi montado e as amostras colocadas em recipientes hermeticamente fechados. Nesses recipientes, além da amostra, foi colocado também um copo plástico contendo 20 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), para a captura do C-CO_2 . Além disso, foi adicionado outro copo plástico contendo 20 mL de água, a fim de que a umidade do sistema fosse mantida constante. Tal sistema foi incubado a uma temperatura de aproximadamente 25°C . Após 48 horas, os recipientes foram abertos (procedimento realizado de forma cronometrada, a fim de que o período de troca de ar fosse o mesmo para todas as amostras) para a retirada do frasco contendo o hidróxido. Pipetou-se então 10 mL da solução de NaOH previamente incubada, adicionou-se 10 mL de uma solução de BaCl_2 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e 3 gotas do indicador fenoftaleína 1%. Procedeu-se então à titulação com solução de HCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, imediatamente após a adição do indicador. O processo da titulação termina quando a solução deixa de ter uma coloração violeta e passa a ser incolor. Todo esse procedimento foi realizado por um período de 10 dias.

Extração Sequencial de Ferro: O processo da extração sequencial das formas de Fe consistiu de uma combinação de métodos propostos por Tessier *et al.* (1979), Huerta-Díaz e Morse (1990) e Fortín *et al.* (1993), a qual permite a diferenciação de 6 frações, que foram denominadas F1, F2, F3, F4, F5 e F6. Esse procedimento permite fazer inferências sobre a especiação geoquímica do Fe no solo. A extração de cada fração foi realizada da seguinte forma:

✓ **F1 – Fe trocável e solúvel:** A massa de solo utilizada foi de, aproximadamente, 2,0000g. A extração foi realizada utilizando-se 30 mL de uma solução de cloreto de magnésio (MgCl_2) 1M com pH 7,0. O sistema foi então submetido à agitação por um período de 30 minutos. Em seguida, foi realizada centrifugação (3500 rpm por 30 minutos). Depois disso, o sistema foi filtrado, separando o resíduo do sobrenadante, que foi analisado por foto-absorção atômica (para a determinação do ferro trocável e solúvel). O resíduo obtido nessa etapa, o qual é o ponto de partida para o procedimento da etapa seguinte, visto que a extração é sequencial, foi lavado com cerca de 20 mL de água.

✓ **F2 - Fe associado à fração carbonatos:** Ao resíduo da etapa anterior, foram adicionados 30 mL de uma solução de acetato de sódio (CH_3COONa) 1M a pH 5,0. O sistema

foi submetido à agitação por 5 horas, seguida por centrifugação e filtração. O resíduo obtido foi então lavado e utilizado na etapa seguinte.

✓ **F3 – Fe associado à ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):** A extração foi realizada adicionando-se ao resíduo anterior 30 mL de uma solução de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 0,04M + ácido acético (CH_3COOH) 25% (v/v). Em seguida, o sistema foi submetido a 6 horas de agitação à temperatura de 30°C, logo após tendo sido encaminhado para centrifugação e posterior filtração. O resíduo obtido foi então lavado e separado para a etapa posterior.

✓ **F4 – Fe associado à lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$):** Ao resíduo obtido na etapa anterior, foram adicionados 30 mL da solução extratora (cloridrato de hidroxilamina 0,04M + ácido acético 25% (v/v)). Em seguida, o sistema foi submetido a 6 horas de agitação à temperatura de 96°C, logo após tendo sido encaminhado para centrifugação. Após esse procedimento, o sistema foi filtrado e o resíduo separado para etapa posterior.

✓ **F5 - Fe associado oxihidróxidos de Fe cristalinos (goethita – $\alpha\text{-FeOOH}$, hematita – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$):** A extração foi realizada utilizando-se 20 mL de solução de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0,25M + bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,11M; foram também adicionados 3 g de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Em seguida, o sistema foi submetido a 30 minutos de agitação à temperatura de 75°C, logo após tendo sido encaminhado para centrifugação. Após a filtração, o filtrado foi analisado por foto-absorção atômica e o resíduo obtido lavado com água. Nessa etapa, o bicarbonato tem a função de tamponar o meio para que a reação aconteça com a máxima eficiência das soluções, dentro da faixa de neutralidade de pH (7,3); o citrato complexa o ferro da amostra e o ditionito o reduz.

Antes da etapa de extração da fração F6 (ferro associado à pirita), o resíduo da etapa anterior sofreu um ataque com 30 mL de ácido fluorídrico (HF) 10M. Em seguida, o sistema foi submetido a agitação por um período de 16 horas. Logo após, foram então adicionados 5 g de ácido bórico (H_3BO_3) ao sistema, o qual permaneceu sob agitação durante 8 horas. O passo seguinte foi a centrifugação seguida de filtração, onde o filtrado (que contém os metais associados à fração dos silicatos) foi desprezado e o resíduo obtido lavado com água fervendo.

A etapa seguinte consistiu na eliminação da porção associada à matéria orgânica, através do ataque do resíduo da etapa anterior com 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado por um período de 2 horas. Após centrifugação e filtração, o filtrado foi descartado e o resíduo lavado duas vezes, a fim de ser empregado na próxima extração.

✓ **F6 - Fe associado à pirita (FeS₂):** A extração foi realizada utilizando-se 10 mL de solução de ácido nítrico (HNO₃) concentrado, sendo então o sistema submetido a 2 horas de agitação. Após centrifugação seguida de filtração (aqui o filtrado não pode ser desprezado), o resíduo foi lavado com 15 mL de água e submetido a uma nova centrifugação e filtração, e o filtrado aqui obtido foi juntado ao primeiro filtrado desta etapa, o qual não foi descartado. Dessa forma, foi extraído o ferro associado à pirita e o filtrado seguiu então para análise por foto-absorção atômica.

Dessa forma, seguindo esta metodologia, foi determinado o grau de piritização (DOP – *degree of piritization*) do ferro, o qual estabelece a porcentagem de Fe reativo (ferro extraído nas frações F1 + F2 + F3 + F4 + F5) incorporado à fração pirítica.

O DOP foi calculado da seguinte forma:

$$DOP(\%) = \left(\frac{Fe - \text{pirítico}}{Fe - \text{reativo} + Fe - \text{pirítico}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

- Estatística

A análise estatística dos dados foi feita com o auxílio do programa SAEG (versão 9.1-2006). Para a diferenciação das áreas, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) dos dados, levando-se em consideração as profundidades da Extração Sequencial. Já para a avaliação das diferenças estatísticas entre as áreas, foi feito o Teste de Tukey, adotando-se um nível de significância de 5% (p<0,05). Os resultados significativos foram submetidos ao teste de médias para a comparação das áreas. As correlações foram obtidas através do cálculo do coeficiente de correlação de Pearson.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Granulometria

De acordo com os dados obtidos na análise granulométrica (Tabela 4.2) dos três ambientes de estudo, observa-se que na área não-vegetada (SED) há predomínio da fração areia, a qual está presente em quantidade superior à das outras áreas (RH e AV). Os dados mostram que a concentração de areia varia de 807g.kg^{-1} a 830 g.kg^{-1} , ao passo que a da argila não supera os 375g.kg^{-1} na RH (Tabela 4.2). Tal fato pode estar relacionado à ausência de vegetação, bem como à posição fisiográfica da parcela SED na zonação do estuário, uma vez que o fluxo de água nesse local é maior que nas outras, promovendo, portanto, o arraste das partículas menores (argila e silte) durante o transporte das águas costeiras (LUIZ-SILVA *et al.*, 2006).

Tabela 4.2- Dados da composição granulométrica para as 3 áreas de estudo.

Prof. (cm)	Composição Granulométrica (g.kg^{-1})		
	Areia	Silte	Argila
Rhizophora			
0-10	436,0	188,6	375,4
10-20	453,5	176,7	369,8
20-30	469,8	202,2	328,0
30-40	497,6	287,7	214,7
Avicennia			
0-10	319,4	364,3	316,3
10-20	331,8	386,5	281,7
20-30	409,5	336,5	254,0
30-40	516,5	284,6	198,9
Sedimento			
0-10	807,8	189,1	3,1
10-20	833,3	164,2	2,6
20-30	839,9	157,9	2,3
30-40	830,4	167,4	2,2

O mesmo pode ser observado em RH, que está localizada em uma região rebaixada e, portanto, mais passível da ação das águas, justificando-se uma maior concentração de areia (436g.kg^{-1} em superfície a $497,6\text{ g.kg}^{-1}$ em camadas mais profundas; Tabela 4.2) nessa área quando comparada à AV, localizada em uma região mais elevada e protegida da ação direta das marés (FRUEHAUF, 2005). Em relação à granulometria de solos de manguezais, Schaeffer-Novelli (1989) afirma que em áreas de alta energia há predomínio

de solos com fração areia, ao passo que locais de baixa energia favorecem a deposição de silte e argila. Esta última também é favorecida pela pequena amplitude das marés, bem como pelo emaranhado de rizóforos e pneumatóforos encontrados nessas áreas (MENEZES, 2006).

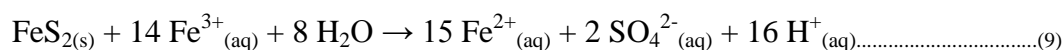
4.3.2 Variações de parâmetros físico-químicos

Os valores de pH obtidos nas três áreas de estudo referentes ao período chuvoso (Tabela 4.3) apresentam-se variando entre ligeiramente ácidos a neutros, o que está de acordo com dados encontrados em solos de ambientes estuarinos (OLIVEIRA *et al.*, 2007; BERRÊDO *et al.*, 2008). Observa-se que, entre as parcelas vegetadas, os maiores valores foram encontrados em AV (variação de 7,6 em superfície a 7,1 em subsuperfície). Já RH apresenta valores que oscilam entorno da neutralidade. A parcela não vegetada alcançou um valor máximo de 8,1 na camada de 30-40 cm.

Tais diferenças entre os valores de pH das parcelas vegetadas e os da não vegetada estão diretamente relacionados à liberação de ácidos orgânicos alifáticos de cadeia curta, oriundos do metabolismo anaeróbico preponderante em ambientes alagados. Tais compostos são produzidos pelos microrganismos anaeróbios do solo, os quais realizam os processos de obtenção de energia nesses locais (BOHNEN *et al.*, 2005). Assim, a presença ou não de vegetação altera a atividade microbiana, uma vez que não haverá liberação de exsudatos radiculares, importantes para a realização da RBS. Portanto, em SED os valores de pH são mais elevados que nas parcelas vegetadas justamente pela ausência desses ácidos, os quais provocam uma queda no pH do solo.

Observa-se que os valores de pH encontrados nas amostras de solo do período seco (Tabela 4.3) são inferiores aos do período chuvoso. Os valores mais baixos para esse parâmetro foram encontrados na profundidade de 10-20 cm de todas as áreas (RH- 6,25; AV- 6,52; SED- 7,39). O comportamento e as diferenças de tais valores entre RH, AV e SED seguem o raciocínio anteriormente descrito. A queda observada está diretamente relacionada ao fator clima. Durante o período seco há um aumento da evapotranspiração, que promove um fluxo de água em direção à superfície e, indiretamente, aumenta a oxigenação do solo. Esse aumento de O₂ favorece a oxidação de sulfetos, cujo processo de formação é mais favorecido no período chuvoso.

Dentre os sulfetos formados durante o processo da RBS, a pirita (FeS_2) é mais comumente encontrada nesses ambientes e sua oxidação gera íons H^+ (OTERO e MACIAS, 2001), promovendo a queda do pH do solo em virtude da produção de ácido sulfúrico durante esse processo (FERREIRA, 2002; OLIVEIRA, 2005).



Os dados de Eh do período úmido (Tabela 4.3) mostram que, entre as parcelas vegetadas, AV possui os valores mais elevados (valor máximo encontrado: + 144 mV na profundidade de 10-20 cm), ao passo que em RH as condições são mais redutoras. Tal diferença está relacionada a ação diferenciada do sistema radicular dessas espécies vegetais. Indivíduos do gênero *Avicennia* possuem raízes com um maior alcance e, aliadas aos pneumatóforos, fazem com que haja uma maior difusão de O_2 em suas adjacências (ALLAWAY *et al.*, 2001; PURNOBASUKI e SUZUKI, 2005). Já no sistema radicular da *Rhizophora*, as condições predominantes são mais redutoras, quando comparadas ao da *Avicennia* (ANDRADE e PATCHINEELAM, 2000). Em SED as condições foram praticamente uniformes e redutoras.

Comparando-se tais dados com os obtidos para o período seco, observa-se que houve um aumento nos valores de Eh em todas as áreas (Tabela 4.3). Os valores máximos encontrados foram + 411 mV na profundidade de 30-40 cm em RH, + 442 mV na profundidade de 20-30 cm em AV e + 199 mV na camada superficial de SED.

Tabela 4.3- Valores sazonais de pH e Eh em função da profundidade nas 3 áreas .

Profundidade (cm)	pH						Eh (mV)					
	RH		AV		SED		RH		AV		SED	
	s	u	s	u	s	u	s	u	s	u	s	u
0- 10	6,62	6,90	6,74	7,60	7,45	8,00	+291	+435	+426	+90	+199	+29
10- 20	6,25	6,90	6,52	7,30	7,39	8,00	+66	-40	+364	+144	-13	-86
20- 30	6,44	6,80	6,62	6,70	7,46	7,50	+282	+40	+442	+113	+28	-127
30- 40	6,65	6,80	6,79	7,10	-	8,10	+411	-81	+232	+64	-	-125

*s (seco) e u (úmido)

A explicação para tal fato está diretamente relacionada à maior circulação de O_2 no solo, com o aumento da evapotranspiração durante o período seco, tendo em vista que condições mais oxidantes geram valores mais elevados de Eh.

Os valores encontrados para a salinidade (Tabela 4.4) mostram que, no período úmido, AV possui os maiores valores para esse parâmetro, ao passo que RH possui valores intermediários e SED os menores. Tal variação está relacionada à disposição das áreas ao longo da zonação do estuário (CUZZUOL e CAMPOS, 2001). AV está localizada na parte mais elevada do manguezal e, portanto, menos passível da ação das correntes marítimas. Dessa forma, somente a maré alta alcança essa área, que fica mais tempo sob condições de alagamento, contribuindo para elevados valores de salinidade. Já RH encontra-se localizada em uma área rebaixada e diretamente influenciada pela ação das águas, não havendo condições propícias ao hidromorfismo do solo por muito tempo. Por fim, SED é a área mais afetada pela ação da água no estuário, o que é evidenciado pelos altos teores de areia encontrados (Tabela 4.2). O solo predominantemente arenoso facilita a drenagem da água vinda do mar, fato este responsável pelos baixos valores de salinidade encontrados.

Percebe-se que os dados obtidos para o período seco (Tabela 4.4) mostram um incremento dos valores de salinidade para todas as áreas. Tal fato está relacionado à evapotranspiração, que é mais expressiva no período de estiagem, favorecendo o processo de salinização (acúmulo de sais).

Tabela 4.4- Valores sazonais de salinidade para as 3 áreas estudadas.

Profundidade (cm)	Salinidade (%)					
	RH		AV		SED	
	s	u	s	u	s	u
0- 10	33,3	27,1	51,8	38,0	36,3	27,3
10- 20	43,9	32,5	85,4	69,6	36,0	32,5
20- 30	59,1	42,6	92,3	75,0	47,5	33,8
30- 40	76,8	48,5	95,8	69,8	-	36,7

*s (seco) e u (úmido)

Giblin (1998), citado por Otero *et al.* (2009), faz uma análise da relação SO_4^{2-}/Cl^- na água intersticial do solo de mangue e coloca que a razão molar da água do mar é de 0,05. Dessa forma, valores mais baixos da relação SO_4^{2-}/Cl^- indicam a ocorrência da redução dos sulfatos; ao passo que, valores superiores evidenciam a oxidação dos sulfetos de ferro (pirita). Considerando-se os dados obtidos para as três áreas nos dois períodos de amostragem (Tabela

4.5), observa-se que todos os valores estão abaixo de 0,05. No período úmido, RH apresenta valores de 0,03 a 0,01 na camada mais interna; no período chuvoso, os valores encontrados para esse local foram os mesmos. A área em questão apresenta concentrações de pirita (Tabela 4.6) mais elevadas no primeiro período; como a relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ não mudou, outros fatores devem estar sendo determinantes para o processo de piritização.

Em relação à AV, observa-se que, no período úmido, essa relação é praticamente constante e baixa (0,01), o que evidencia a predominância da redução do sulfato. De fato, os valores de pirita encontrados para o período em questão (Tabela 4.6) são mais elevados nessa área. Não foram observadas mudanças expressivas para o período seco.

Por fim, SED apresentou valores intermediários dessa relação (0,02) no período úmido quando comparados aos das outras áreas. Observa-se que há um incremento em superfície da relação $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, obtendo um valor de 0,03 no período seco. O aumento dessa relação reflete-se nas concentrações de pirita (Tabela 4.7), que são mais baixas no segundo período.

Tabela 4.5- Valores sazonais da relação Sulfato/Cloreto nos 3 ambientes de estudo.

Prof. (cm)	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$					
	Úmido			Seco		
	RH	AV	SED	RH	AV	SED
0 – 10	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03
10 – 20	0,02	0,02	-	0,02	0,02	0,02
20 – 30	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
30 - 40	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-

4.3.3 Extração sequencial de ferro

Observando-se as frações de ferro analisadas (Tabelas 4.6 e 4.7), percebe-se que suas concentrações variam entre as áreas, tendo em vista que as condições físico-químicas que são diferentes nos dois períodos estudados.

Após a realização da análise de variância dos teores de ferro trocável e solúvel (F1), bem como dos de ferro associado à fração dos carbonatos (F2), não foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as áreas na quase totalidade das profundidades estudadas nos dois períodos.

Em relação à ferrihidrita (F3), os valores de suas concentrações do período úmido (Tabela 4.6) apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) em duas camadas: 0-10 cm (com os maiores valores médios encontrados em SED - $10,17 \pm 1,18 \mu\text{mol.g}^{-1}$) e 20-30 cm (RH com valor médio de $12,42 \pm 3,50 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e SED com $10,65 \pm 1,67 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Já os valores correspondentes ao período seco (Tabela 4.7) também mostraram diferenças significativas nessas camadas, com AV apresentando os maiores valores médios (camada de 0-10 cm: $1,72 \pm 0,47 \mu\text{mol.g}^{-1}$; 20-30 cm: $1,50 \pm 0,04 \mu\text{mol.g}^{-1}$) (Figura 4.6).

De uma forma geral, as concentrações da ferrihidrita são bem inferiores no período seco quando comparadas às do período úmido. Sabe-se que este é um óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (COSTA e BIGHAM, 2009); logo, a umidade é um fator importante para a sua formação, o que justifica as baixas concentrações desse óxido no período de estiagem.

A lepidocrocita (F4) não apresentou diferenças significativas ($p > 0,05$) em todas as áreas do período úmido (Tabela 4.6). Nas camadas mais superficiais (0-10 e 10-20 cm), AV apresentou os maiores valores médios de $11,10 \pm 4,22 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $21,61 \pm 3,05 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Já nas camadas mais profundas (20-30 e 30-40 cm), RH apresentou os teores mais elevados ($40,11 \pm 29,81 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $68,51 \pm 63,00 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente). Para o período seco, todas as profundidades apresentaram diferenças significativas. Na camada de 0-10 cm, RH apresentou o maior valor médio ($0,68 \pm 0,06 \mu\text{mol.g}^{-1}$), ao passo que nas demais, RH e AV obtiveram comportamentos semelhantes e os valores médios mais elevados (10-20 cm: RH - $0,64 \pm 0,08 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e AV - $0,56 \pm 0,07 \mu\text{mol.g}^{-1}$; 20-30 cm: RH - $0,51 \pm 0,07 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e AV - $0,43 \pm 0,04 \mu\text{mol.g}^{-1}$; 30-40 cm: RH - $0,53 \pm 0,05 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e AV - $0,47 \pm 0,13 \mu\text{mol.g}^{-1}$) (Tabela 4.7; Figura 4.7).

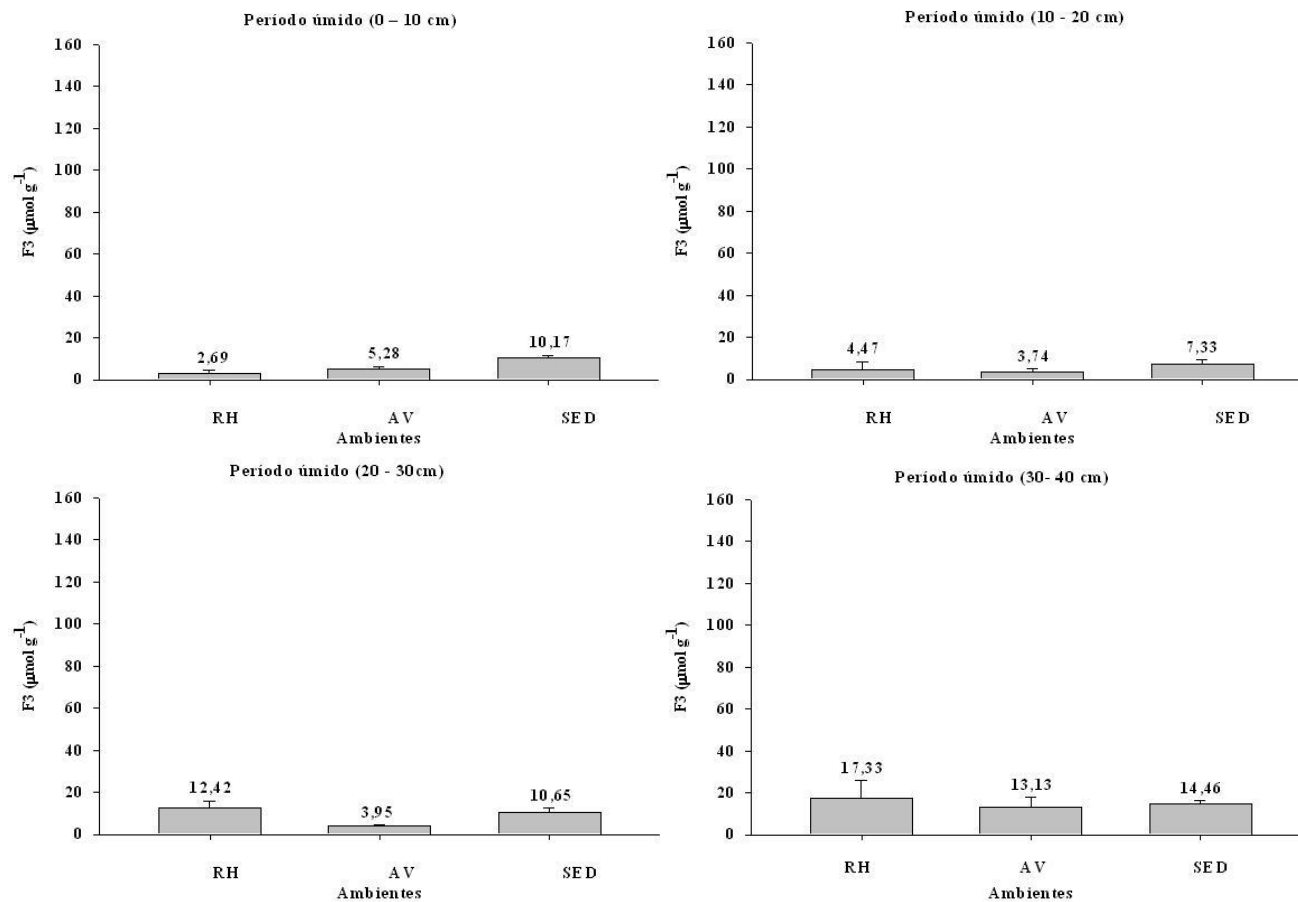
Em AV (período seco) observa-se a existência de uma correlação entre as frações F3 e F4 ($r = -0,9789$; $p < 0,05$), onde as concentrações de ferrihidrita e lepidocrocita são inversamente proporcionais. No período de estiagem, a chegada de ferro livre no sistema é limitada, uma vez que há uma redução da atividade da água nessas condições. Hansel *et al.* (2005) afirmam que baixas concentrações de Fe^{2+} , aliadas a elevados teores de Cl^- no meio favorecem a precipitação da lepidocrocita, em virtude de uma desestabilização da ferrihidrita, que age, portanto, como precursora na formação deste mineral.

As concentrações de goethita (F5) no período úmido apresentaram diferenças significativas em todas as profundidades, exceto na última (30-40 cm). Na camada de 0-10 cm, AV apresenta o maior valor médio ($32,96 \pm 4,22 \mu\text{mol.g}^{-1}$); na de 10-20 cm, RH e AV apresentam comportamentos semelhantes, com valores de $14,86 \pm 2,28 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $17,95 \pm 3,96$

$\mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Por fim, na profundidade de 20-30 cm, todas as áreas apresentaram comportamentos diferentes; AV apresentou o maior valor médio ($24,51 \pm 3,00 \mu\text{mol.g}^{-1}$), SED o menor ($2,69 \pm 0,64 \mu\text{mol.g}^{-1}$) e RH um valor intermediário ($13,79 \pm 1,31 \mu\text{mol.g}^{-1}$) (Tabela 4.6). Já no período seco, diferenças significativas foram encontradas em todas as profundidades e AV sempre apresentando os maiores valores médios e possuindo comportamento semelhante ao de RH na última camada (Valores médios de AV nas camadas de 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm: $27,87 \pm 4,08 \mu\text{mol.g}^{-1}$, $34,72 \pm 5,77 \mu\text{mol.g}^{-1}$, $19,53 \pm 1,81 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Na de 30-40 cm, AV e RH possuem como respectivos valores: $5,98 \pm 3,44 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $5,72 \pm 0,26 \mu\text{mol.g}^{-1}$) (Tabela 4.7; Figura 4.8).

Diante do exposto, percebe-se que as concentrações de goethita no período seco são, em geral, inferiores às encontradas no período chuvoso. Esse fato pode estar relacionado às condições de formação desse óxido, pois necessita de baixas temperaturas, alta atividade de água e alta concentração de matéria orgânica (ANGELICO, 2000). No período seco a umidade é, portanto, um dos fatores limitantes para esse processo.

Em relação à fração pirítica (F6) do período úmido (Tabela 4.6), a mesma apresentou valores com diferença significativa em todas as profundidades, exceto na de 30-40 cm. Em superfície (0-10 cm), as concentrações mais elevadas de pirita foram encontradas em AV ($68,40 \pm 16,54 \mu\text{mol.g}^{-1}$), que também apresentou os maiores valores médios ($53,87 \pm 19,64 \mu\text{mol.g}^{-1}$) na camada de 10-20cm. Por fim, na profundidade de 20-30 cm, AV e RH apresentaram comportamentos semelhantes, com concentrações de pirita de $106,50 \pm 23,02 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $66,44 \pm 21,04 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. No período seco (Tabela 4.7), RH possui os maiores valores médios (10-20 cm: $76,76 \pm 7,75 \mu\text{mol.g}^{-1}$; 20-30 cm: $53,52 \pm 11,29 \mu\text{mol.g}^{-1}$; 30-40 cm: $48,28 \pm 12,10 \mu\text{mol.g}^{-1}$) em todas as profundidades, exceto na camada superficial. Além disso, AV possui comportamento semelhante ao de RH na última camada, com um valor médio de $39,99 \pm 19,49 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (Figura 4.9).



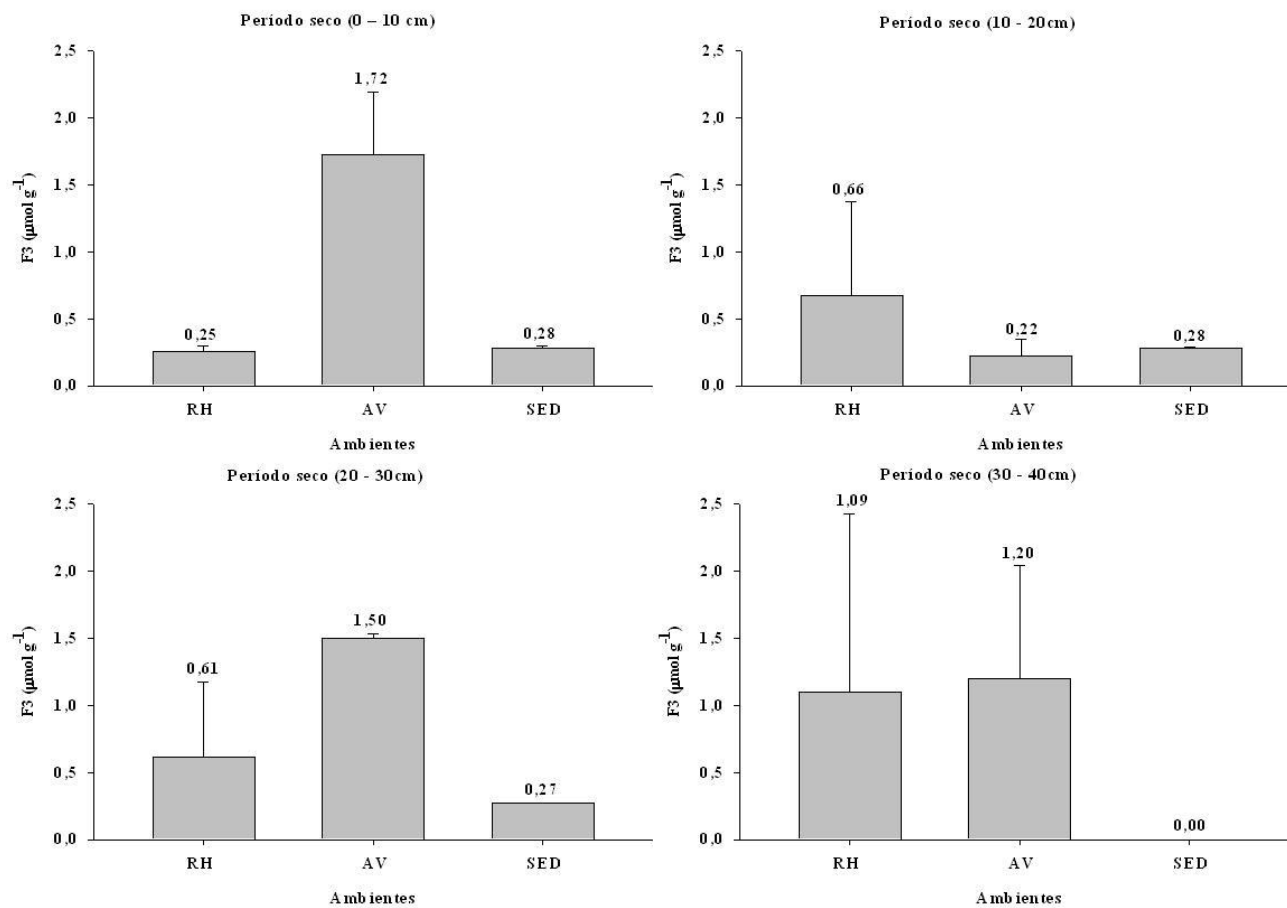
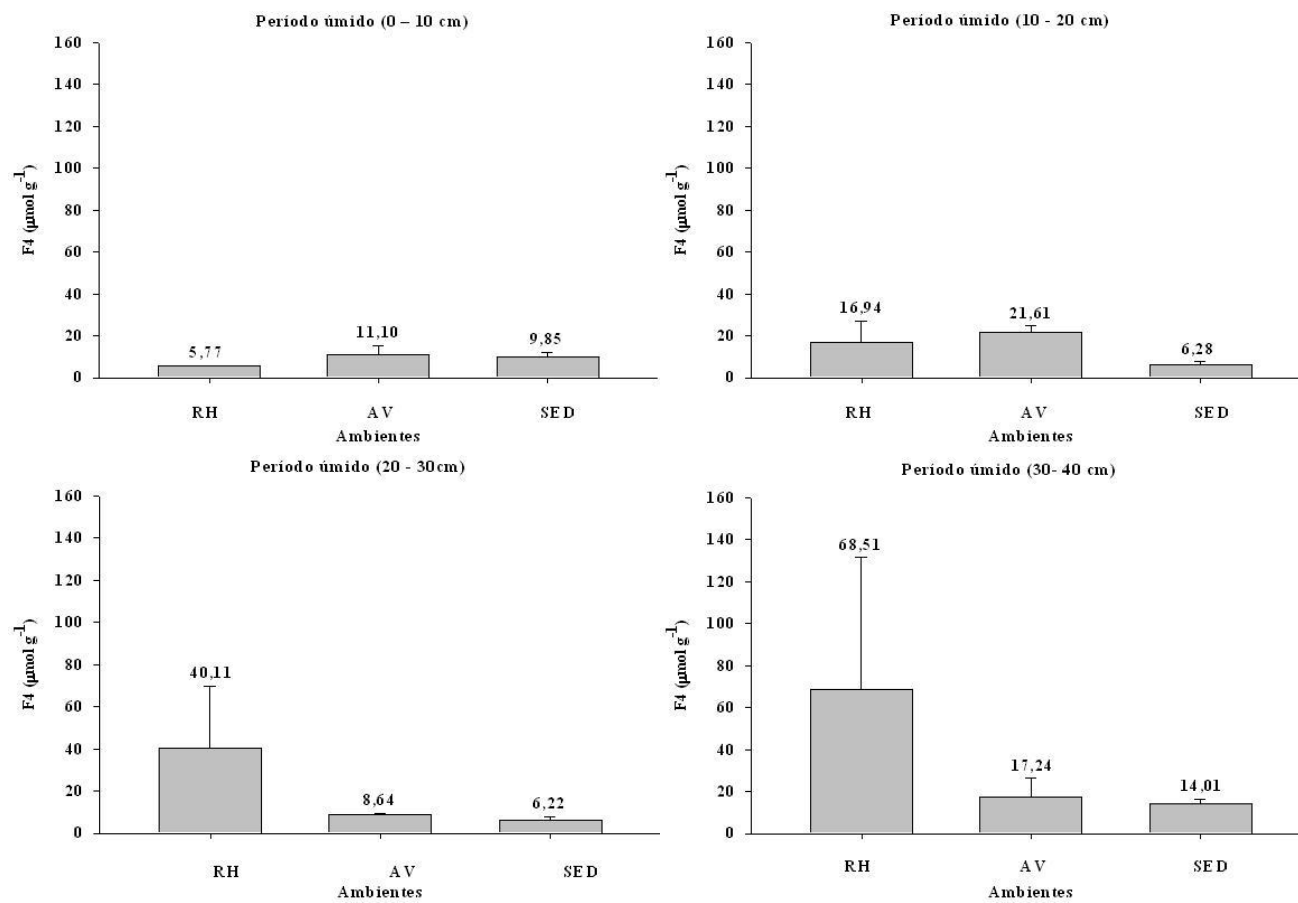


Figura 4.6- Concentração média de ferro associado à ferrihidrita (F3) em profundidade nas 3 áreas.



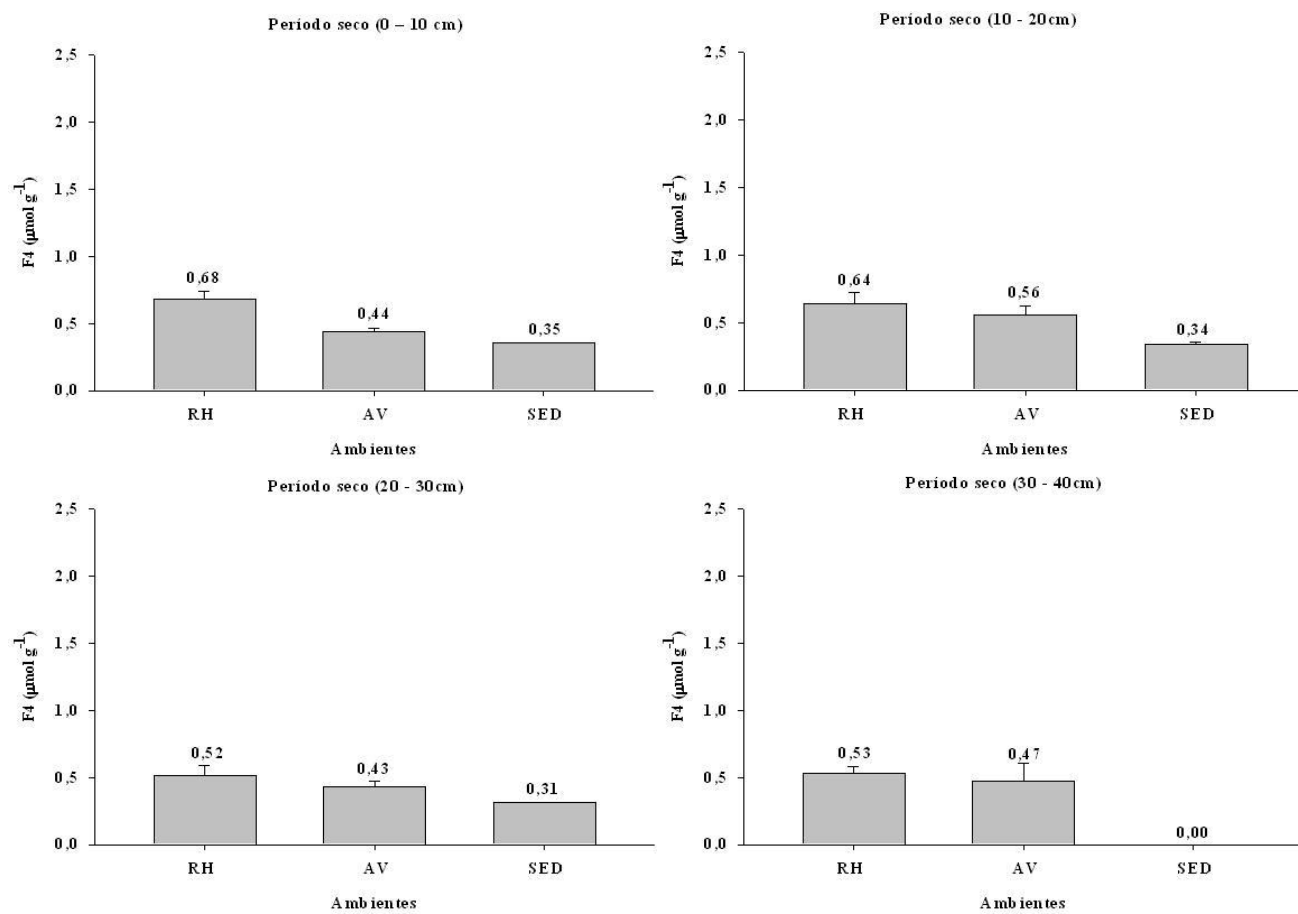
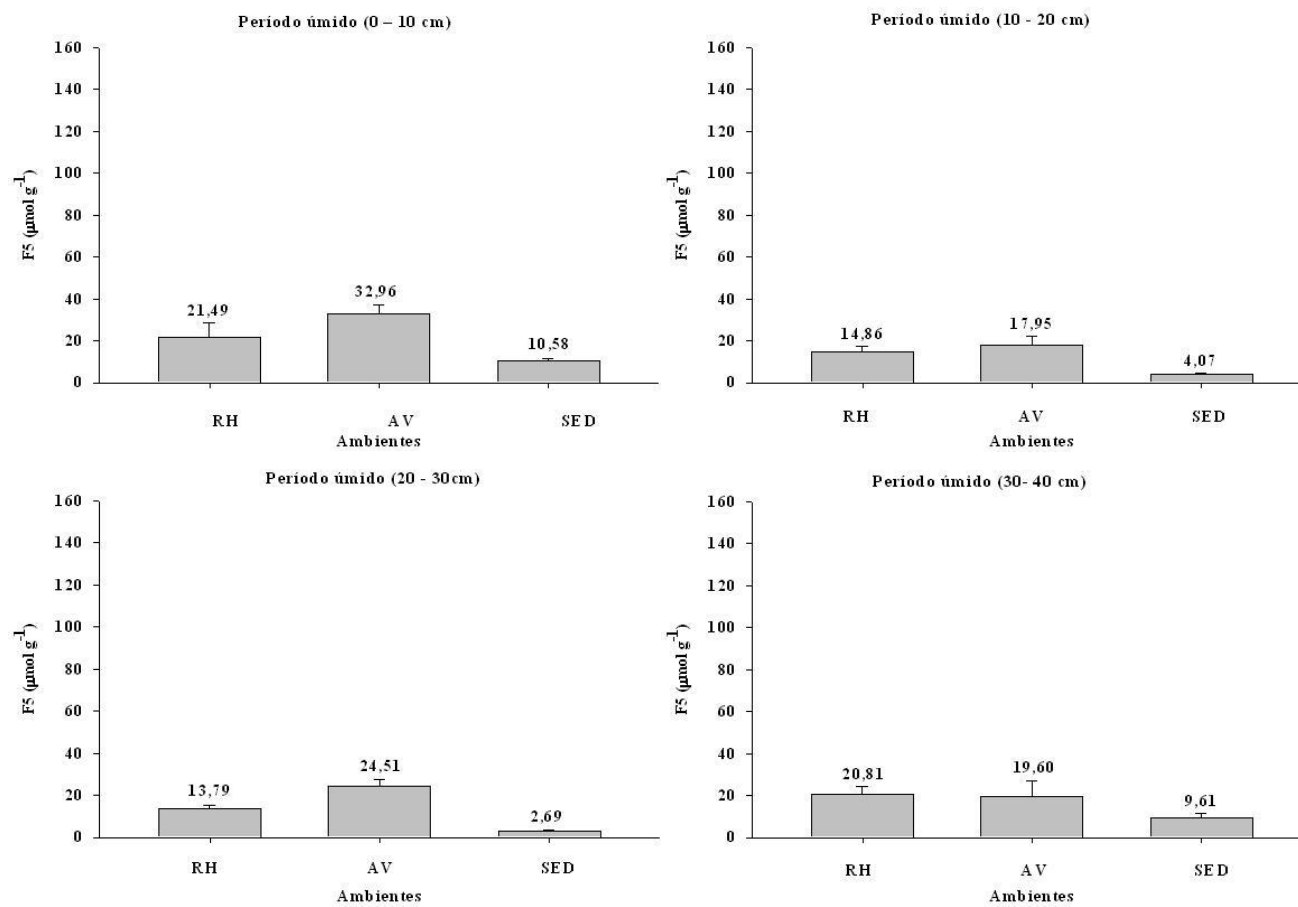


Figura 4.7- Concentração média de ferro associado à lepidocrocita (F4) em profundidade nas 3 áreas.



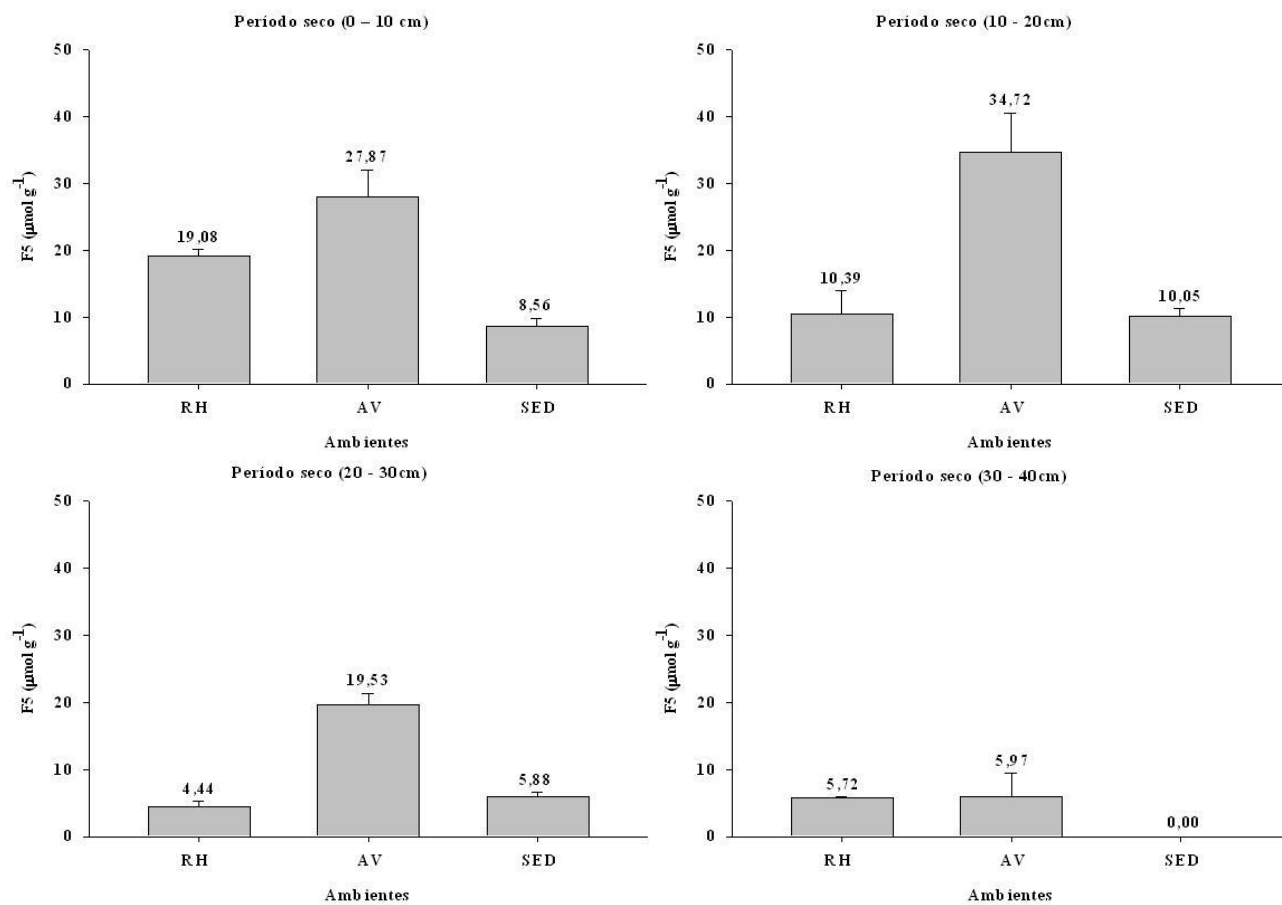


Figura 4.8- Concentração média sazonal de ferro associado à goethita (F5) em profundidade nas 3 áreas.

Comparando-se as concentrações de pirita referentes aos dois períodos estudados, observa-se que as mesmas são mais baixas no período seco. A variação estacional provoca modificações nas condições redox do meio, as quais inferem diretamente sobre a disponibilidade de oxigênio no solo. No período de estiagem, há um aumento na evapotranspiração no solo, o que promove um fluxo de água em direção à superfície e, conseqüentemente, uma maior aeração no mesmo. Assim, os sulfetos ali presentes (pirita), antes estabilizados pelas condições redutoras do período úmido, são oxidados, o que acarreta uma redução nas concentrações desses minerais no solo.

No período úmido, o ferro reativo apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) em todas as profundidades (Tabela 4.6). Na camada de 0-10 cm, por exemplo, AV possui a maior concentração ($50,45 \pm 5,72 \mu\text{mol.g}^{-1}$), ao passo que na de 10-20 cm RH e AV possuem comportamentos semelhantes, com teores de $37,62 \pm 4,26 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $44,48 \pm 1,04 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Esse comportamento semelhante também foi verificado na profundidade de 20-30 cm, onde as concentrações em RH e AV foram, respectivamente, $71,64 \pm 35,84 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $38,12 \pm 4,26 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Por fim, na última camada (30-40 cm), todas as áreas apresentaram comportamentos diferentes, sendo a concentração de ferro reativo (Fereat) mais expressiva em RH ($109,36 \pm 76,84 \mu\text{mol.g}^{-1}$), intermediária em AV ($53,05 \pm 15,08 \mu\text{mol.g}^{-1}$) e mais baixa em SED ($39,37 \pm 1,48 \mu\text{mol.g}^{-1}$). No período seco (Tabela 4.7), diferenças significativas também foram encontradas em todas as profundidades. Na camada superficial, AV apresentou o maior valor médio ($30,12 \pm 3,91 \mu\text{mol.g}^{-1}$), ao passo que na camada de 10-20 cm todas as áreas tiveram comportamentos diferentes e apresentaram os seguintes valores médios: RH – $12,17 \pm 3,97 \mu\text{mol.g}^{-1}$, AV – $35,70 \pm 5,84 \mu\text{mol.g}^{-1}$, SED – $11,38 \pm 1,30 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Na profundidade de 20-30 cm, a concentração de ferro em RH é de $6,01 \pm 0,33 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e na de 30-40 cm, RH e AV possuíram comportamentos semelhantes e os seguintes valores médios: $7,56 \pm 1,70 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $7,97 \pm 3,39 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (Figura 4.10).

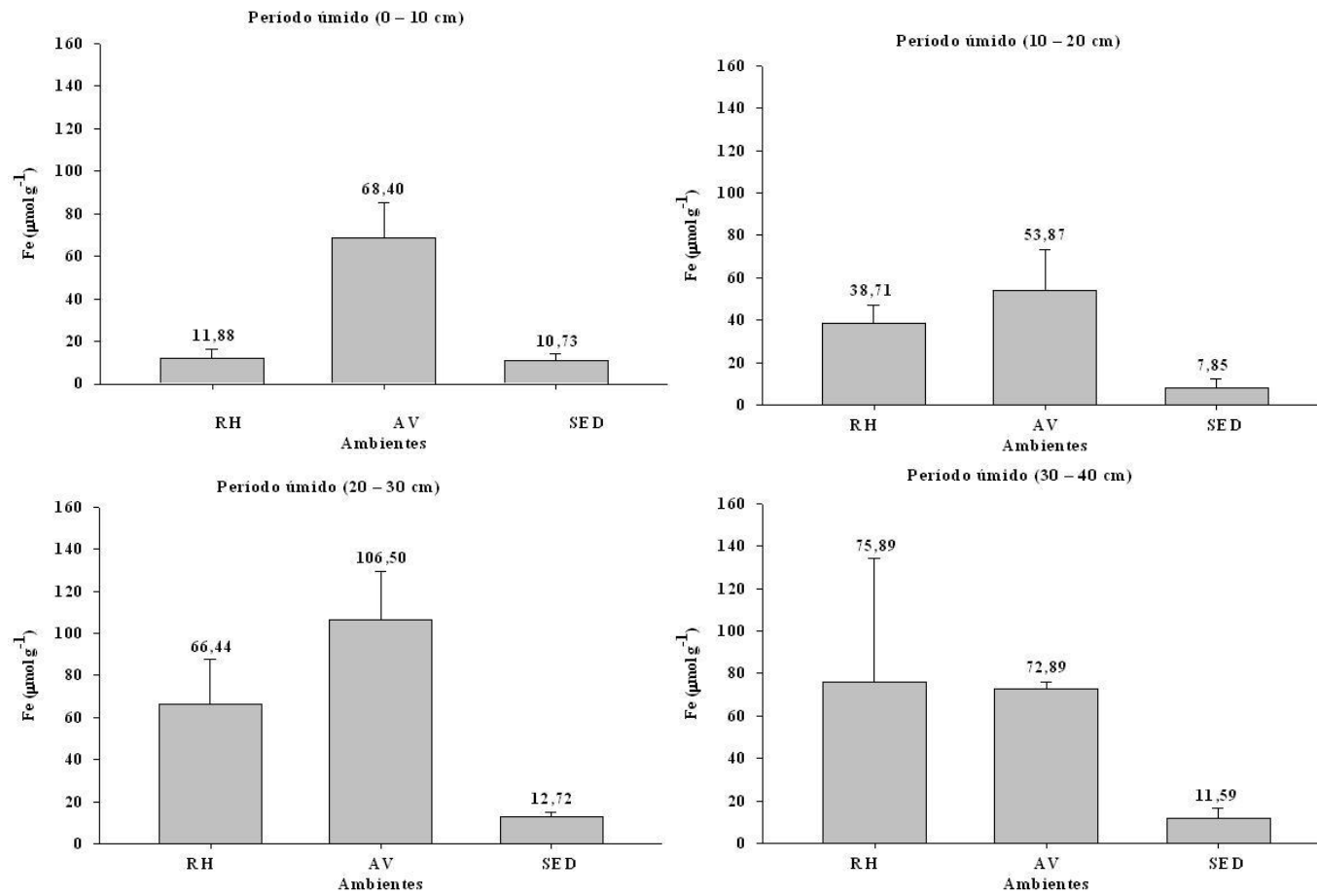
Sendo o ferro reativo o somatório de todas as outras frações, exceto a fração pirítica, observa-se que os teores do mesmo também diminuiram no período seco, uma vez que todas as frações tiveram suas concentrações reduzidas na transição do período úmido para o seco.

Em relação ao grau de piritização (DOP), observa-se que no período úmido (Tabela 4.6) o mesmo só apresentou valores significativos nas camadas de 0-10 cm e 20-30 cm da área AV. Os valores médios foram, respectivamente, $57,02 \pm 8,41\%$ e $73,30 \pm 3,88\%$. Já no período seco (Tabela 4.7), AV apresentou o maior valor médio na camada superficial ($30,12 \pm 3,91\%$), ao passo que na profundidade de 10-20 cm todas as áreas apresentaram

comportamentos distintos (RH – $86,24 \pm 4,54\%$, AV – $4,71 \pm 0,24\%$, SED – $45,47 \pm 6,73\%$). Em 20-30 cm, as áreas também possuem comportamentos diferentes entre si (RH – $89,61 \pm 2,42\%$, AV – $2,45 \pm 0,26\%$, SED – $46,03 \pm 6,66\%$), enquanto que na camada de 30-40 cm RH e AV apresentaram comportamentos semelhantes e com os seguintes valores médios: $86,42 \pm 0,37\%$ e $81,49 \pm 11,38\%$.

Sabe-se que o aumento do DOP está diretamente relacionado à disponibilidade do ferro nesses ambientes (BERNER, 1970; SCHENAU *et al.*, 2002), o qual torna-se o principal limitante para o aumento das concentrações da fração pirítica. Outro aspecto a ser considerado é a porcentagem do DOP em cada ambiente e profundidade. Berner (1970) afirma que quando essa porcentagem está acima de 50% significa que mais da metade do ferro já está incorporado à fração pirítica e o processo de formação desse mineral torna-se, portanto, limitado.

No período úmido, o ferro reativo é limitante na formação da pirita em apenas uma camada de RH (10-20 cm; $50,41 \pm 2,76\%$) e em todas as profundidades de AV, com porcentagens de $57,02 \pm 8,41\%$, $53,53 \pm 9,89\%$, $73,30 \pm 3,88\%$ e $58,41 \pm 5,91\%$, respectivamente (Tabela 4.6). Já no período seco, tal fato é observado nas três últimas camadas de RH ($86,24 \pm 4,54\%$, $89,61 \pm 2,42\%$, $86,42 \pm 0,37\%$), bem como nas profundidades de 0-10 e 30-40 cm de AV, com valores de $50,25 \pm 20,66\%$ e $81,49 \pm 11,38\%$, respectivamente.



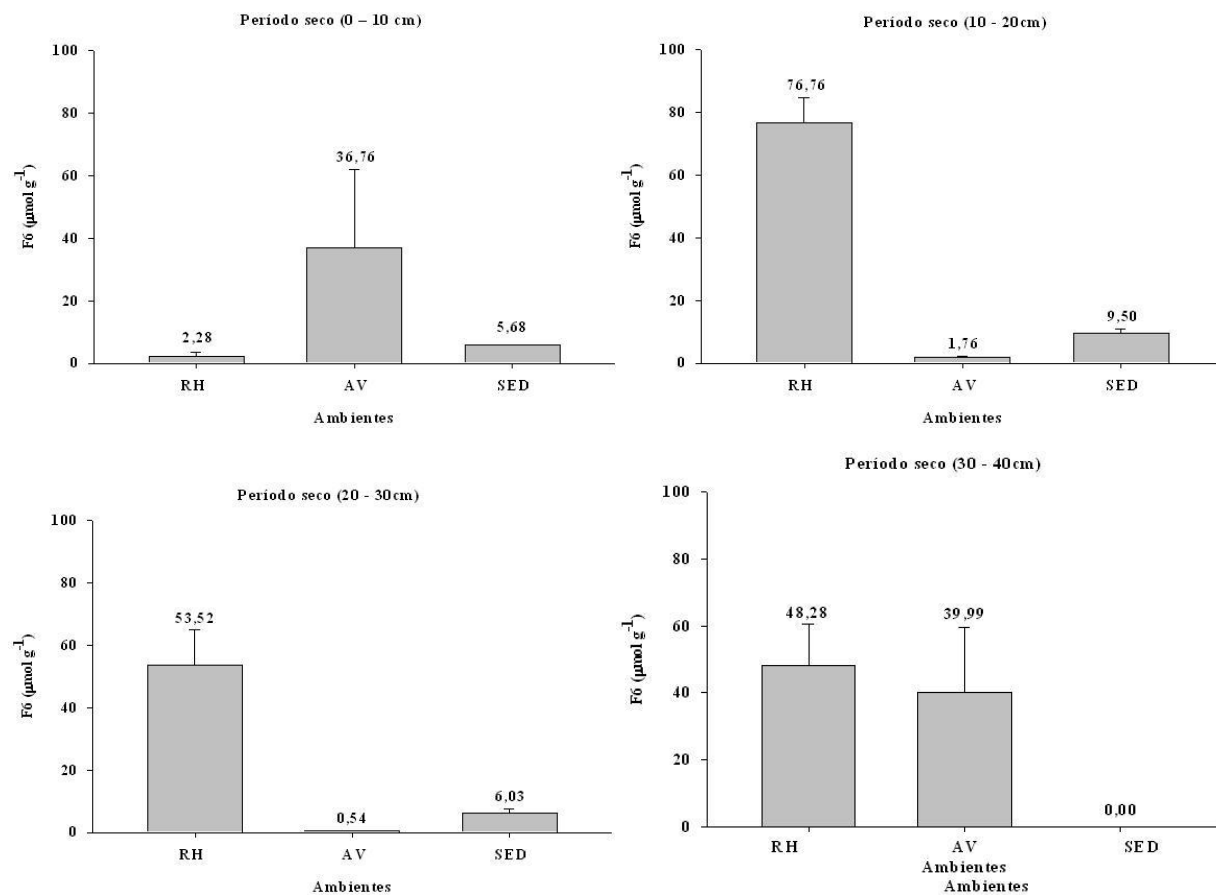
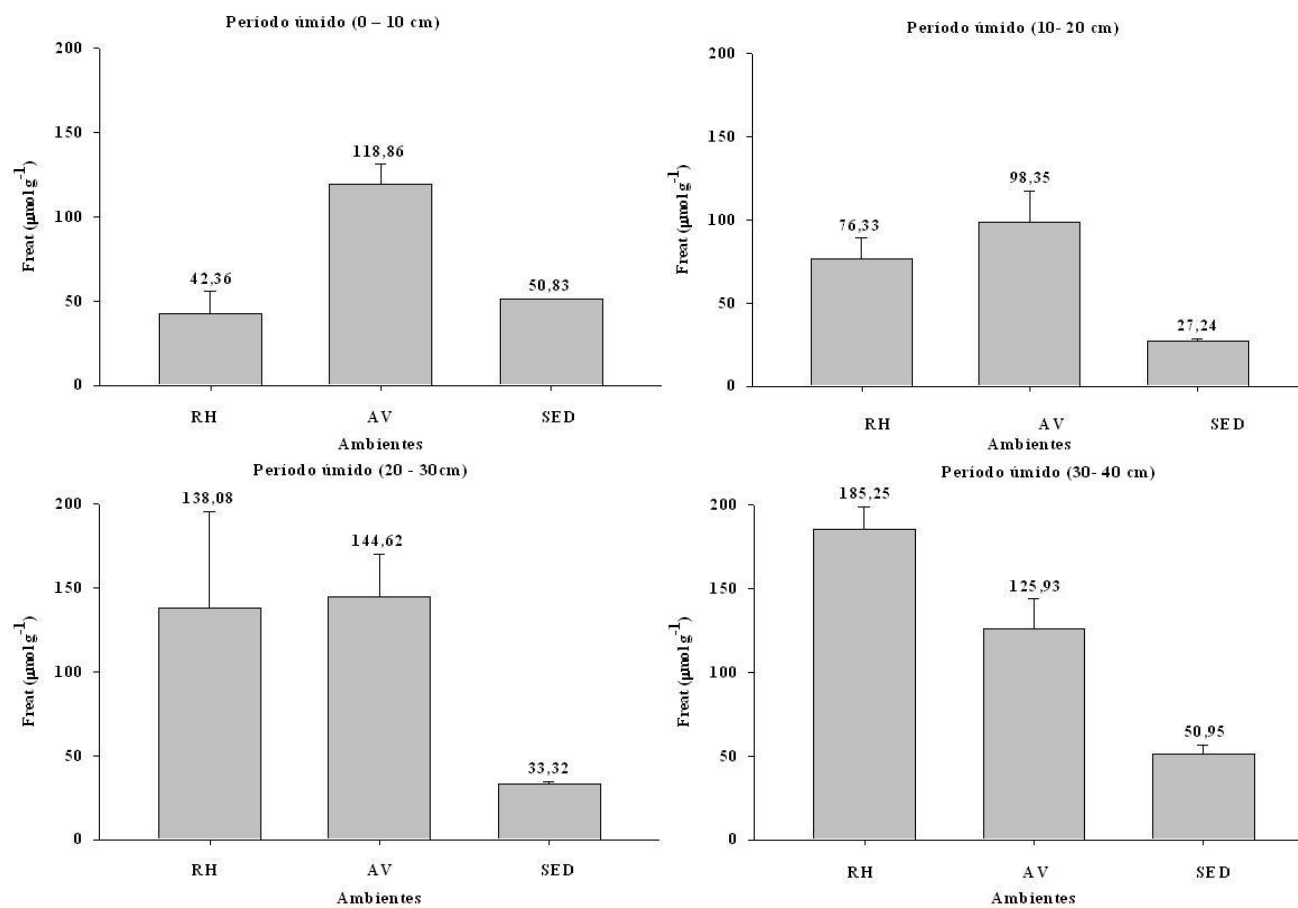


Figura 4.9- Concentração média de ferro associado à pirita (F6) em profundidade nas 3 áreas.



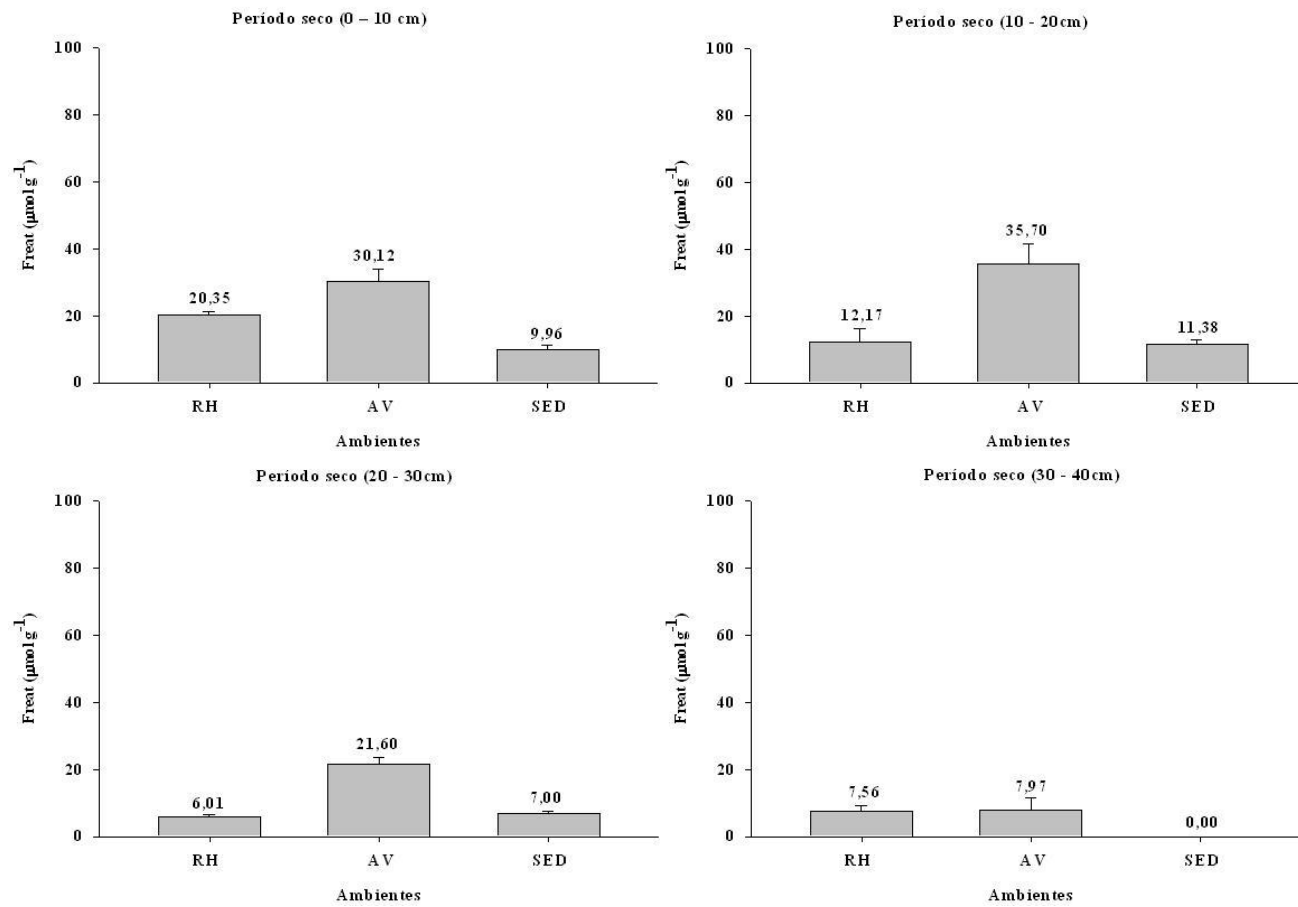


Figura 4.10- Concentração média de ferro reativo (Fe reat) em profundidade nas 3 áreas.

Tabela 4.6- Resultado da extração sequencial de ferro no período úmido.

Prof. (cm)	F1*	F2*	F3*	F4*	F5*	F6*	Fe reat	DOP
	($\mu\text{mol.g}^{-1}$)							(%)
Rhizophora								
0 - 10	0,10± 0,07	0,42± 0,15	2,69± 1,87	5,77± 0,00	21,49± 6,95	11,88± 4,55	30,48± 8,59	27,6± 2,19
10 - 20	0,30± 0,27	1,05± 0,27	4,47± 3,72	16,94± 10,26	14,86± 2,28	38,71± 8,51	37,62± 4,26	50,41± 2,76
20 - 30	2,57± 2,53	2,75± 1,32	12,42± 3,50	40,11± 29,81	13,79± 1,31	66,44± 21,04	71,64± 35,84	49,64± 5,68
30 - 40	0,52± 0,49	2,20± 1,53	17,33± 8,33	68,51± 63,00	20,81± 3,49	75,89± 58,38	109,36± 76,84	43,36± 36,01
Avicennia								
0 - 10	0,43± 0,16	0,68± 0,04	5,28± 0,68	11,10± 4,22	32,96± 4,22	68,40± 16,54	50,45± 5,72	57,02± 8,41
10 - 20	0,40± 0,22	0,78± 0,31	3,74± 1,08	21,61± 3,05	17,95± 3,96	53,87± 19,64	44,48± 1,04	53,53± 9,89
20 - 30	0,48± 0,18	0,54± 0,35	3,95± 0,69	8,64± 0,72	24,51± 3,00	106,50± 23,02	38,12± 4,26	73,30± 3,88
30 - 40	1,11± 0,91	1,96± 0,79	13,13± 4,53	17,24± 8,96	19,60± 7,25	72,89± 3,25	53,05± 15,08	58,41± 5,91
Sedimento								
0 - 10	0,12± 0,11	9,40± 2,81	10,17± 1,18	9,85± 2,09	10,58± 1,14	10,73± 3,35	40,11± 3,08	21,08± 6,47
10 - 20	0,23± 0,12	1,47± 0,38	7,33± 1,96	6,28± 1,30	4,07± 0,39	7,85± 4,60	19,38± 3,18	28,29± 15,46
20 - 30	0,22± 0,13	0,83± 0,32	10,65± 1,67	6,22± 1,37	2,69± 0,64	12,72± 2,29	20,61± 2,82	38,23± 7,31
30 - 40	0,31± 0,02	0,98± 0,02	14,46± 1,74	14,01± 2,45	9,61± 1,62	11,59± 5,12	39,37± 1,48	22,25± 7,85

* Correspondente ao ferro na fração: F1- Trocável e solúvel; F2- Carbonatos; F3- Ferrihidrita; F4- Lepidocrocita; F5- Goethita e F6- Pirita.

Tabela 4.7: Resultado da extração sequencial de ferro no período seco.

Prof. (cm)	F1*	F2*	F3*	F4*	F5*	F6*	Fe reat	DOP
	(μmol.g-1)							(%)
Rhizophora								
0 - 10	0,03± 0,03	0,30± 0,04	0,25± 0,05	0,68± 0,06	19,08± 0,95	2,28± 1,21	20,35± 0,90	9,96± 5,15
10 - 20	0,13± 0,11	0,34± 0,15	0,67± 0,70	0,64± 0,08	10,39± 3,51	76,76± 7,75	12,17± 3,97	86,24± 4,54
20 - 30	0,09± 0,05	0,35± 0,17	0,61± 0,56	0,51± 0,07	4,44± 0,79	53,52± 11,29	6,01± 0,33	89,61± 2,42
30 - 40	0,02± 0,02	0,20± 0,05	1,09± 1,53	0,53± 0,05	5,72± 0,26	48,28± 12,10	7,56± 1,70	86,42± 0,37
Avicennia								
0 - 10	0,00± 0,00	0,08± 0,02	1,72± 0,47	0,44± 0,03	27,87± 4,08	36,76± 25,25	30,12± 3,91	50,25± 20,66
10 - 20	0,02± 0,01	0,18± 0,08	0,22± 0,12	0,56± 0,07	34,72± 5,77	1,76± 0,29	35,70± 5,84	4,71± 0,24
20 - 30	0,07± 0,02	0,07± 0,03	1,50± 0,04	0,43± 0,04	19,53± 1,81	0,54± 0,07	21,60± 1,81	2,45± 0,26
30 - 40	0,05± 0,02	0,27± 0,28	1,20± 0,85	0,47± 0,13	5,98± 3,44	39,99± 19,49	7,97± 3,39	81,49± 11,38
Sedimento								
0 - 10	0,00± 0,00	0,77± 0,04	0,28± 0,02	0,35± 0,00	8,56± 1,14	5,68± 0,26	9,96± 1,15	36,40± 1,89
10 - 20	0,00± 0,00	0,71± 0,06	0,28± 0,01	0,34± 0,01	10,05± 1,24	9,50± 1,49	11,38± 1,30	45,47± 6,73
20 - 30	0,00± 0,00	0,52± 0,06	0,27± 0,00	0,31± 0,00	5,88± 0,70	6,03± 1,37	6,98± 0,69	46,03± 6,66
30 - 40	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00	0,00± 0,00

* Correspondente ao ferro na fração: F1- Trocável e solúvel; F2- Carbonatos; F3- Ferrihidrita; F4- Lepidocrocita; F5- Goethita e F6- Pirita.

4.3.4 Microbiologia – Respirometria ou Produção de C-CO₂

Sabe-se que o desenvolvimento dos microrganismos no solo depende de certas condições, tais como disponibilidade de nutrientes inorgânicos no meio, condições físico-químicas adequadas (pH, Eh), além de fatores ambientais (temperatura, umidade) (MENDONÇA e MATOS, 2005). Este último aspecto merece destaque, tendo em vista que alterações estacionais nas áreas de estudo promoveram alterações significativas na atividade da microbiota local. No caso das áreas de manguezais, as bactérias mais comumente encontradas são as sulfato-redutoras dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculatus*, *Desulfosarcina* e *Desulfococcus* (KATRIRESAN e BINGHAM, 2001).

A transição do período úmido para o seco ocasionou mudanças expressivas nas condições físico-químicas do meio; dentre elas, a queda dos valores de pH e o aumento dos de Eh são as mais importantes. O aumento da evapotranspiração no solo promoveu uma maior circulação de ar no mesmo, o que fez com que as condições predominantes fossem mais oxidantes.

Fazendo-se uma análise da produção acumulada de CO₂ após 10 dias em amostras do período úmido, observa-se que na profundidade de 0-10 cm a evolução de C-CO₂ é mais expressiva nas áreas vegetadas (RH e AV) (Figuras 4.11A), com valores próximos de 0,85 e 0,90 mg C/g amostra, respectivamente. Em SED, o valor encontrado foi de 0,50 mg C/g amostra, sendo bem inferior aos encontrados nas parcelas vegetadas (Figura 4.11A). No período seco, os valores encontrados foram quase todos inferiores aos do primeiro período. RH (Figura 4.11B) e SED (Figura 4.11B) apresentaram valores próximos (0,60 e 0,55 mg C/g amostra, respectivamente), ao passo que AV (Figura 4.11B) apresentou um valor máximo de 0,80 mg C/g amostra.

Na profundidade de 10-20 cm, observa-se no período úmido que a evolução de C-CO₂ mantém-se praticamente inalterada em AV (0,85 mg C/g amostra) (Figura 4.11A) e SED (Figura 4.11A) (0,40 mg C/g amostra). Já em RH, há um decaimento significativo, tendo em vista que o valor encontrado foi de 0,50 mg C/g amostra (Figura 4.11A). No período seco, verifica-se que os valores referentes às parcelas vegetadas sofreram uma redução bastante expressiva (RH: 0,20 mg C/g amostra; AV: 0,15 mg C/g amostra) (Figura 4.11B), enquanto que SED permaneceu com a mesma evolução de C-CO₂ (0,40 mg C/g amostra) (Figura 4.11B).

Em relação à camada de 20-30 cm do período úmido, AV (Figura 4.11A) possui o maior valor de 0,70 mg C/g amostra e SED tem sua concentração inalterada (0,40 mg C/g amostra) (Figura 4.11A). Já em RH, observa-se que ainda há um decaimento, levando a concentração para 0,35 mg C/g amostra (Figura 4.11A). Para o período seco, os valores encontrados mostram que houve um decaimento nos valores referentes a RH e AV e ambas apresentaram concentrações de 0,05 mg C/g amostra (Figura 4.11B). Já SED (Figura 4.11B) apresentou um decaimento de menor escala e possuindo a concentração de 0,30 mg C/g amostra.

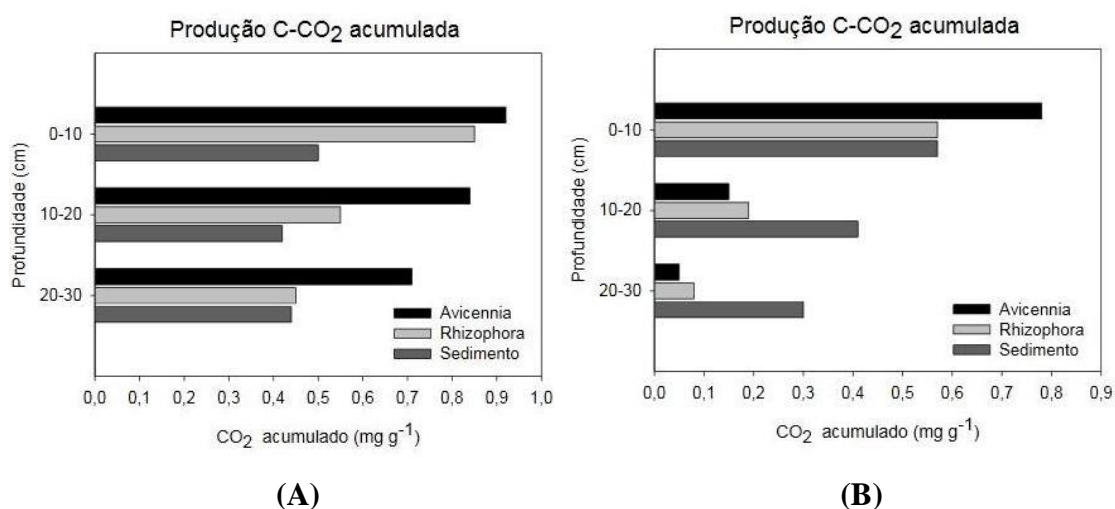


Figura 4.11- Produção acumulada de CO₂ nas três áreas de estudo (período: úmido- A; período seco- B)

De uma forma geral, observa-se que a alteração estacional nos ambientes estudados afetou de forma direta a microbiota, que teve sua atividade comprometida. Das três áreas, AV apresentou as maiores diferenças na produção de C-CO₂ quando os gráficos gerados são analisados. A área RH apresenta comportamento semelhante, mas de menor intensidade. Já em SED as mudanças não são tão expressivas.

Em relação à umidade, percebe-se que os valores são mais elevados em AV (Tabela 4.8) nos dois períodos estudados, fato este que parece favorecer a proliferação das bactérias presentes no meio. Já SED, apresentou os menores valores, ao passo que RH obteve valores intermediários.

A área que obteve os maiores valores para a produção do dióxido de carbono, AV, possui os valores de Eh mais elevados (Tabela 4.3) e pH ligeiramente ácidos a neutros (Tabela 4.3), predominando então condições mais oxidantes nessa área. Dessa forma, a microbiota do solo dessa área também era constituída por bactérias que utilizavam o O₂ como receptor de elétrons para o processo de degradação de M.O.

Tabela 4.8: Valores sazonais da umidade gravimétrica das 3 áreas.

Prof. (cm)	Umidade Gravimétrica (%)					
	RH		AV		SED	
	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco
0 – 10	142,17		158,44		47,41	
10 – 20	131,40		127,27		34,46	
20 – 30	125,84		177,78		39,58	

Já SED, apresentou os menores valores para a produção do CO₂ (Figura 4.11), provavelmente devido aos parâmetros físico-químicos do meio onde os valores de pH são elevados (Tabela 4.3) e as condições são redutoras (Tabela 4.3). Entretanto, a ausência de vegetação e, conseqüentemente, da liberação de exsudatos radiculares, que são de grande importância para o processo da sulfato-redução, limita a atividade microbiana nessa área, gerando gráficos que apresentam baixa inclinação.

Bashane e Holguin (2002) afirmam que os exsudatos radiculares servem como fonte de alimento para os microorganismos em manguezais. Comparando-se SED e AV, percebe-se que a microbiota em SED teve sua atividade reduzida, uma vez que se tratava de uma área não vegetada, o que ocasionou uma baixa evolução de dióxido de carbono. Entretanto, AV, que possui um sistema radicular complexo (PURNOBASUKI e SUZUKI, 2005), contribuiu de forma mais significativa para o desenvolvimento dos microorganismos na área. Tal fato também é justificado pelo fato de as condições oxidantes de AV ocasionarem a oxidação de sulfetos, amenizando os efeitos prejudiciais desses compostos sobre a microbiota local e influenciando na proliferação de novos grupos de bactérias no solo, aumentando, então, a produção de CO₂.

Observando-se as concentrações de ferro associado à fração pirítica (Tabelas 4.6 e 4.7), percebe-se que as mais elevadas do período úmido são encontradas em AV, uma vez que as condições são favoráveis à ocorrência da RBS. Entretanto, no período seco, as maiores concentrações desse composto são encontradas na área RH, que não foi tão afetada com a alteração estacional como AV.

4.4 CONCLUSÕES

As variações estacionais estão diretamente relacionadas a alterações no processo de evapotranspiração, que surge como fator determinante para as alterações na geoquímica dos solos de manguezais.

O aumento da evapotranspiração determinou alterações nas condições redox do solo, evidenciadas pelos incrementos nos valores de Eh, em virtude de uma provável maior circulação de ar no sistema, afetando também os valores de pH do solo. Estas condições promoveram modificações biogeoquímicas nos solos de manguezais, principalmente no que diz respeito à oxidação dos sulfetos, antes estabilizados pelas condições mais redutoras predominantes no período chuvoso.

Em relação à atividade microbiana, observa-se que condições mais oxidantes no sistema reduzem a atividade microbiana, tendo em vista que o processo de obtenção de energia preponderante nesses ambientes é a RBS, viabilizada por microrganismos anaeróbios. Além disso, o comprometimento da atividade da microbiota afetou o processo de piritização, acarretando a obtenção de concentrações mais baixas de sulfetos no solo.

Por fim, os resultados obtidos sugerem que a marcante sazonalidade da região estudada e todos os fatores por ele determinados promovem a oxidação total ou parcial dos solos de manguezais, alterando sua mineralogia e características físico-químicas.

4.5 REFERÊNCIAS

ALLAWAY, W. G. *et al.* Gas space and oxygen exchange in roots of *Avicennia marina* (Forssk.) Vierh. var. *australasica* (Walp.) Moldenke ex N. C. Duke, the Grey Mangrove. **Wetlands Ecology and Management**, v.9, p.211–218, 2001.

ALONGI, D.M. Present state and future of the world's mangroves forests. **Environmental Conservation**, v.29, p.331-349, 2002.

AMORIM, D. M. C. de M.. **Diagnóstico dos impactos socioambientais no manguezal do rio Acaraú (Ceará – Brasil) devido à carcinicultura**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado), Universidade submetida ao Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar da Universidade do Porto, 2009.

ANDRADE, R. C. B. e PATCHINEELAM, S. R. Especificação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. **Quím. Nova**, v.23, p.733-736, 2000.

ANGELICO, J. C. **Efeitos da matéria orgânica sobre óxidos de ferro em um latossolo vermelho**. 2000. 62f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2000.

ARAÚJO, M. V., FREIRE. G. S. S. Utilização de SIG nos estudos ambientais do estuário do rio Acaraú – Ceará. **Geonomos**, v.15, n. 2, p.09 - 19, 2007a.

ARAÚJO, M. V., FREIRE. G. S. S. Análise dos impactos ambientais causados em estuários: Estudo do estuário do rio Acaraú, Ceará-Brasil. **Caminhos da Geografia – revista online**, v.8, n. 24, p.111-123, 2007a.

ARAÚJO, M. V., FREIRE. G. S. S. Utilização de Geotecnologias: Diagnóstico Ambiental do Estuário do Rio Acaraú, Ceará, como Estudo de Caso. **Revista Pesquisas em Geociências**, v.34, n. 2, p.33-44, 2007b.

ARAÚJO, M. V., FREIRE. G. S. S. Análise ambiental da área estuarina do Rio Acaraú – Ceará. **Revista de Geologia**, v.20, n. 2, p.205-218, 2008.

BAGARINAU, T. U., PRIMAVERA, J. H. **Code of Practice for Sustainable Use of Mangrove Ecosystems for Aquaculture in Southeast Asia**. SEAFDEC Aquaculture Department, 2005.

BASHAN, Y., HOLGUIN, G. Plant growth-promoting bacteria: a potential tool for arid mangrove reforestation. **Trees**, v.16, p.159-166, 2002.

BECK, M. *et al.* Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2008.

BERRÊDO, J. F., COSTA, M. L., PROGENE, M. P. S. Efeitos das variações sazonais do clima tropical úmido sobre as águas e sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim, costa nordeste do Estado do Pará. **Acta Amazonica**, v.38, n. 3, p.473-482, 2008.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation. **Am. J. Sci.**, v.268, p.1-23, 1970.

BILLON, G. *et al.* Variations of Fatty Acids During the Sulphidization Process in the Authie Bay Sediments. **J Soils Sediments**, v.7, n. 1, p. 17 – 24, 2007.

BOHNEN, H. *et al.* Ácidos orgânicos na solução de um gleissolo sob diferentes sistemas de cultivo com arroz irrigado. **R. Bras. Ci. Solo**, v.29, p. 475-480, 2005.

CAMARGO, F. A. O., SANTOS, G. A., ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, v.29, n. 1, p. 171-180, 1999.

COOPER, D. C., MORSE, J. W. Selective Extraction Chemistry of Toxic Metal Sulfides from Sediments. **Aquatic Geochemistry**. v. 5, p. 87–97, 1999.

CUZZUOL, G. R. F., CAMPOS, A. Aspectos nutricionais na vegetação de manguezal do estuário do Rio Mucuri, Bahia, Brasil. **Revista Brasil. Bot.**, v.24, n. 2, p.227-234, São Paulo 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro, 2006, 306p.

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

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

FERREIRA, T. O. et al. Are mangrove Forest substrates sediments or soils? A case study in Southeastern Brazil. **Catena**, v. 70, p. 79 – 91. 2007.

FIRME, L. P. **Caracterização físico-química de solos de mangue e avaliação de sua contaminação por esgoto doméstico via traçadores fecais**. 2003. 82f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

FORTIN, D., Leppard, G.G., Tessier, A. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.57, p.4391-4404, 1993.

FRUEHAUF, S.P. **Rhizophora mangle (mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal na Baixada Santista**. 2005. 232 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

HANSEL, C.M., BENNER, S.G., FENDORF, S., Competing Fe (II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. **Environ. Sci. Technol**, v. 39, p. 7147–7153. 2005.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 29, p. 119-144, 1990.

HOLGUIN, G. *et al.* The role of sediment microorganisms in the productivity, conservation, and rehabilitation of mangrove ecosystems: an overview. **Biol Fertil Soils**, v.33, p.265–278, 2001.

IPECE. **Perfil Básico Municipal – Acaraú**. Fortaleza, 2006. 10p.

IPLANCE. **Mapa de solos do Estado do Ceará**. Fortaleza, 1992.

KATHIRESAN, K., BINGHAM, B. L. Biology of Mangroves and Mangrove Ecosystems. **Advances in Marine Biology**, v.40, p.81-251, 2001.

LABOMAR/ISME. **Estudo das áreas de manguezais do Nordeste do Brasil. Avaliação das áreas de manguezais dos Estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco.** 62p, 2005.

LOPES, F. B. *et al.* Mapa da qualidade das águas do rio Acaraú, pelo emprego do IQA e Geoprocessamento. **Revista Ciência Agronômica**, v.39, n. 3, p.392-402, 2008a.

LOPES, J. F. B.; ANDRADE, E. M. de; CHAVES, L. C. G. Impacto da irrigação sobre os solos de perímetros irrigados na Bacia do Acaraú, Ceará, Brasil. **Eng. Agríc. [online]**, v.28, n. 1, p.34-43, 2008b.

LUGO, A. E., SNEDAKER, S. C. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v.5, p.39-64, 1974.

LUIZ-SILVA, W. *et al.* Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 256-263, 2006.

MACKIN, J.E.; SWIDER, K.T. Organic matter decomposition pathway and oxygen consumption in coastal marine sediments. **Journal of Marine Research**, v. 47, p. 681-716, 1989.

MEIRELES, A. J. A. *et al.* Impactos ambientais decorrentes das atividades da carcinicultura ao longo do litoral cearense, nordeste do Brasil. **Revista de Geografia da UFC**, v.06, n. 12, 2007.

MENDONÇA, E. S., MATOS, E. S. Respirimetria / Evolução de C-CO₂ / C Mineralizável. In: **Matéria Orgânica do Solo: métodos de análises**. Viçosa:UFV, 2005. cap. 11, p.70-82.

MENEZES, M. O. T. de. **Análise do crescimento das florestas de mangue da planície flúvio-marinha do rio Pacoti, Ceará, entre os anos de 1985 e 2004.** 2006. 55f. Monografia, Universidade Federal do Ceará, 2006.

OLIVEIRA, J. B. de. Atributos Diagnósticos. In: **Pedologia Aplicada**. FEALQ, Piracicaba, 2005. cap. 3, p. 218-221.

OLIVEIRA, M. L. J., VIDAL-TORRADO, P., OTERO, X. L., Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, estado de São Paulo. **Quím. Nova**, v.30, n. 3, p.519-524, 2007.

OTERO, X.L. **Biogeoquímica de metales pesados en ambientes sedimentarios marinos: I- Fluvisoles de la Ría de Ortigueira (NO Península Ibérica). II- Sedimentos de la Fosa hidrotermal de Guaymas (Golfo de California - México).** 2000. 308f. Tese (Doutorado), Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2000.

OTERO, X.L. e MACÍAS, F. Soil phase iron in high salt marsh soils in relation to redox potential. **FEB**, v. 10, n.8, p. 674-678, 2001.

OTERO, X. L. et al. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananea — SP, Brazil). **Geoderma**, v.148, p.318–335. 2009.

PRADA-GAMERO, R. M., VIDAL-TORRADO, P., FERREIRA, T. O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioga (Santos, SP). **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 28, n. 2, p. 233-243, 2004.

PURNOBASUKI, H., SUZUKI, M. Aerenchyma tissue development and gas-pathway structure in root of *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. **J Plant Res**, v.118, p.285–294, 2005.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal: situação atual da pesquisa e a proteção ao ecossistema. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP – O MEIO AMBIENTE: SUA OCUPAÇÃO E RECUPERAÇÃO, 13., São Paulo, 1989. **Anais**. São Paulo: ACIESP, 1989. n.67, p. 160-163.

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

SCHENAU, S.J., PASSIER, H.F., REICHART, G.J., LANGE, G.J. DE, Sedimentary pyrite formation in the Arabian Sea. **Marine Geology**, v. 185, p. 393-402. 2002.

SILVA, L. S., SOUSA, R. O., POCOJESKI, E. Dinâmica da matéria orgânica em ambientes alagados. In: **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. Editores: Gabriel de Araújo Santos et al. Porto Alegre, Metrópole: 2008. cap. 27, p. 525-543.

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.