

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS**

GABRIEL NUTO NÓBREGA

***BLUE CARBON* EM SOLOS DE MANGUEZAIS DO SEMIÁRIDO: IMPORTÂNCIA,
MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO E EMISSÃO DE GASES C-CO₂**

FORTALEZA

2013

GABRIEL NUTO NÓBREGA

***BLUE CARBON* EM SOLOS DE MANGUEZAIS DO SEMIÁRIDO: IMPORTÂNCIA,
MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO E EMISSÃO DE GASES C-CO₂**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas), da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Orientador: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- N674b Nóbrega, Gabriel Nuto.
Blue Carbon em solos de manguezais do semiárido: importância, métodos de quantificação e emissão de gases C-CO₂ / Gabriel Nuto Nóbrega. – 2013.
99 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Ciências do Solo, Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas, Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.
Orientação: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira.
1. Carbono orgânico. 2. Blue carbon. 3. Manguezais. I. Título.

GABRIEL NUTO NÓBREGA

***BLUE CARBON EM SOLOS DE MANGUEZAIS DO SEMIÁRIDO: IMPORTÂNCIA,
MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO E EMISSÃO DE GASES C-CO₂***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas), da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

APROVADA EM __/__/__

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Xosé Luis Otero
Universidad de Santiago de Compostela – Espanha (USC)

Prof. Dr. Eduardo de Sá Mendonça
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

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

Aos meus pais **Antônio Gláucio de Sousa Nóbrega** e **Silvania Soares Nuto Nóbrega** e minha irmã **Beatrice** pelo incentivo, carinho e amor ilimitado. Por toda a educação repassada para a formação do meu caráter e minha personalidade.

Ao meu amor, **Lara Bessa**, por todo o amor, apoio, incentivo e confiança. Amor, você é tudo para mim!

Foi com o apoio e amor de todos os citados que consegui realizar este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela família, saúde, força, obstáculos, oportunidades e principalmente pelas conquistas;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e concessão da bolsa durante meus anos de bolsista;

À Universidade Federal do Ceará e Departamento de Ciências do Solo;

Ao Prof. e amigo Tiago Osório Ferreira pela excelente orientação durante a graduação e pós-graduação, estímulo e ensinamentos para toda a vida;

Ao Prof. Xosé Luiz Otero (Universidade de Santiago de Compostela - USC) pelas contribuições no trabalho, bem como pela confiança e amizade. Agradeço também por ter possibilitado a quantificação dos teores de carbono por meio do analisador elementar;

Ao prof. Eduardo de Sá Mendonça (Universidade Federal do Espírito Santo-UFES) pela contribuição no trabalho e pela disponibilidade em participar da banca.

Ao pesquisador Ebenezer de Oliveira Silva (EMBRAPA AGROINDÚSTRIA TROPICAL- CNPAT) pela colaboração que permitiu a medição dos fluxos de gases para este trabalho.

Aos professores do Departamento de Ciências do Solo (DCS) Assis Jr., Maria Eugênia, Fernando Ferreyra, Mírian Costa, Paulo Mendes, Jaedson Mota, Ricardo Romero.

Aos funcionários do DCS e FUNCEME, em especial, ao Franzé, Antônio José, Tavares, Geórgia, Fátima, Sávio e Edilson.

Aos meus pais, irmã, avós, tios e demais familiares, em especial aos meus primos Lara, Lia, Pedro, Laís João e Caio;

À minha namorada, Lara Bessa, por todo o apoio incondicional e tranquilidade repassada. Agradeço muito por todos os conselhos, ensinamentos e carinho em todos os momentos. Te amo muito!

Aos colegas de pós graduação do DCS Alcione Guimarães, Clayton Saialy, Álisson, Tiago Silva, Régis Brás, Bruna Iwata, Ronaldo, Adriana, Carlos Vítor, José Wilson, Carlos Levi, José Filho .

Aos membros e agregados do NUPPE Alessandra Carvalho; Moacir Júnior e Kal-El, Ana Leônia, Daniel Pontes, Thales Pantaleão, Emanuel Dias, Cibele, André Henrique, Gislaine Marques, Juliana Vieira, Rodrigo Girão, Priscila, Isabel, Mirele, Faby, Dimitri, Hermano Melo, Gabriel Castro, Leilson. À Adriana Guirado, parceira no desenvolvimento de todo o trabalho;

Aos amigos: Matheus, Talita, Ítalo, Henrique, Ismael, Samir, Naiana, Emmanuel, Janinna, Lívia, Guilherme, Caio, Renata D., Márlon, Pâmela, Felipe e Rebeca; pela amizade construída durante esses anos.

Ao Rusty e o seu Museu Natural do Mangue, na foz do Rio Cocó, por todo o apoio durante as coletas.

Ao ICMBio e o Centro Nacional de Pesquisa e Conservação dos Mamíferos Aquáticos (CMA) por todo o suporte dado durante as coletas no manguezal do Rio Timonha

E a todos que, direto ou indiretamente, contribuíram para a concretização desse trabalho.

*O mangue injeta, alimenta, abastece,
recarrega as baterias da beleza/ esclerosada,
dstituída, dealterada, engrudecida”*
(FRED 04 - Mundo Livre S/A)

RESUMO

Este trabalho foi dividido em três capítulos e teve por objetivos: 1) Quantificar o estoque de *blue carbon* nos solos do Ceará; 2) Avaliar os métodos de quantificação de carbono orgânico dos solos (COS) nos manguezais; 3) Avaliar a emissão de gases de efeito estufa (CO₂ e CH₄) oriunda dos solos dos manguezais cearenses. No primeiro capítulo, foram feitas associações das unidades fitoecológicas (UF) com os tipos de solos cearenses por meio de técnicas de geoprocessamento, combinando as informações da densidade do solo e dos teores de carbono nas classes de solo contidas em cada UF. Os resultados mostram que a massa de carbono contido no solo cearense é estimada em 374.123.384,15 Mg. Os manguezais contribuem com 0,35 % da massa de carbono, uma vez que sua área não ultrapassa 0,1% do Ceará. Por outro lado, os dados do estoque de carbono (EC) indicam que os manguezais armazenam 8.241,39 Mg C km⁻², equivalente a 3 vezes o EC das demais UF. Este resultado poderia ser ainda mais importantes caso os manguezais cearenses estivessem sob um menor impacto antrópico. No segundo capítulo, os teores de COS foram quantificados por meio de diferentes métodos químicos (variações do método Walkley & Black), reflectância espectral e termogravimetria cujos resultados foram comparados com os obtidos por meio do analisador elementar (AE). No tocante às análises químicas, a secagem das amostras favoreceu a acurácia do método químico, uma vez que esta promoveu a oxidação dos compostos reduzidos causadores de interferência. A utilização de fontes externas de aquecimento acarretou em maior interferência no método químico e, sob uma concentração de H₂SO₄ 6 M, o método químico apresentou-se viável para a quantificação do COS em manguezais. A utilização da técnica de reflectância espectral apresentou correlações fracas com os valores de carbono via AE, o que impossibilitou a utilização deste método, fazendo necessário um estudo mais aprofundado para a adequação deste método ao estudo do COS em manguezais. Os resultados obtidos pela termogravimetria apresentaram a correlação mais forte com AE (r = 0,927), caracterizando como o método mais adequado para a quantificação do COS, desde que utilizado um fator de correção (f = 0,27) para a conversão dos valores de matéria orgânica do solo em COS. No último capítulo, foram quantificados os fluxos médios de CO₂ e CH₄ correlacionando os valores de fluxo com os atributos do solo. Os fluxos de CO₂ variaram entre 16,4±3,7 e 44,4±2,2 mg m⁻² h⁻¹. A maior emissão de CO₂ foi determinada pelas condições edáficas (maior EC, maior concentração de carbono orgânico dissolvido e menor grau de piritização). Em média, as emissões de CO₂ em solos de mangue corresponde a apenas 2% da emissão causada pela agricultura. As concentrações de CH₄ estiveram abaixo do limite de detecção do

equipamento utilizado e, portanto, o fluxo médio de metano não pode ser quantificado. O baixo fluxo de metano está relacionado à abundância de aceptores de elétrons mais energéticos que impendem a metanogênese, além da presença de microrganismos que oxidam o CH₄ antes deste alcançar a atmosfera.

Palavras-chave: Áreas úmidas costeiras. Carbono orgânico do solo. Solos de mangue. Emissão de C-CO₂

ABSTRACT

This work was divided into three chapters and aimed to: 1) Quantify the blue carbon soils stock at Ceará state (NE-Brazil); 2) Evaluate the methods for quantifying soil organic carbon (SOC) in the mangroves; and 3) evaluate the greenhouse gas (CO₂ and CH₄) emission from mangrove soils. In the first chapter, associations of the phytoecological units (PU) with soil types from Ceará were processed through geoprocessing techniques, combining the information of soil bulk density and carbon content in the soil classes contained in each PU. Results show that the carbon mass in the soils are estimated in 374,123,384.15 Mg. The mangrove contribute to 0.35 % of the carbon mass, since their area does not exceed 0.1% of the state. On the other hand, the carbon stock (CS) data indicate that mangroves store 8241.39 Mg C km⁻², equivalent to 3 times the CS mean of the remaining states. This result could be even more important if the mangroves were under less human impact. The second chapter SOC contents were quantified by different chemical (variations in the Walkley & Black), spectral reflectance and thermogravimetric methods and the results were compared with those obtained using elemental analyzer (EA). Regarding chemical analysis, the use of dried samples favored the accuracy of the chemical method, since it promoted the oxidation of the reduced compounds which causes interference. The use of external heating sources resulted in a greater interference in the chemical method and, in a 6M H₂SO₄ concentration, the chemical method presented viable to quantify COS in mangroves. The spectral reflectance technique showed weak correlations with carbon values obtained by AE, precluding the use of this method and making necessary further studies to the suitability of this method to quantify SOC in mangroves. The results obtained by thermogravimetry showed the strongest correlation with AE ($r = 0.927$), characterized as the most suitable method for the quantification of SOC, since a correction factor ($f = 0.27$) is applied for the conversion of soil organic matter values in SOC. In the last chapter, the average CO₂ and CH₄ flow were quantified and the values were correlated with soil attributes. CO₂ fluxes ranged from 16.4 ± 3.7 to 44.4 ± 2.2 mg m⁻² h⁻¹. The highest CO₂ emission was determined by soil conditions (higher EC, higher concentration of dissolved organic carbon and lower degree of pyritization). The CO₂ emissions in mangrove soils corresponds to only 2% of the flow caused by agriculture. The CH₄ concentrations were below the detection limit of the equipment used, and thus the average flow of methane cannot be quantified. The low methane flow is related to the abundance of electron acceptors more energetic which prevent methanogenesis and to the presence of microorganisms that oxidize CH₄ before it reach the atmosphere.

Keywords: Coastal wetlands. Soil organic carbon. Mangrove soils. C-CO₂ emission.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
BLUE CARBON EM UM CONTEXTO SEMIÁRIDO: ESTOQUE DE CARBONO EM SOLOS DE MANGUE DO CEARÁ, BRASIL	18
RESUMO.....	18
BLUE CARBON IN THE BRAZILIAN SEMIARID CONTEXT: THE ROLE OF MANGROVE IN SOIL CARBON STOCK.....	19
ABSTRACT	19
2.1 INTRODUÇÃO	20
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	22
2.2.1 Caracterização da área	22
2.2.2 Levantamento do Banco de Dados e processamento de informações	28
2.3 RESULTADOS	29
2.4 DISCUSSÃO	31
2.4.1 MCorg e Estoque de carbono nos solos cearenses	31
2.4.2 Blue Carbon no contexto semiárido	34
2.5 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS.....	40
AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE BLUE CARBON EM SOLOS DE MANGUE DA COSTA SEMIÁRIDA BRASILEIRA	48
RESUMO.....	48
ABSTRACT.....	50
3.1 INTRODUÇÃO	52
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	54
3.2.1 Área de Estudo	54
3.2.2 Coleta de amostras.....	55
3.2.3 Caracterização das amostras	56

3.2.3	Quantificação de COS por analisador elementar.....	56
3.2.4	Quantificação de COS por métodos químicos.....	57
3.2.5	Quantificação de COS por reflectância espectral.....	58
3.2.6	Quantificação de COS por termogravimetria.....	58
3.2.7	Análises estatísticas.....	59
3.3.	RESULTADOS.....	59
3.3.1	Caracterização geral das amostras.....	59
3.3.2	Determinação do COS por métodos químicos.....	60
3.3.3	Determinação do COS por reflectância espectral.....	61
3.3.4	Determinação do COS pelo método termogravimétrico.....	62
3.4	DISCUSSÃO.....	64
3.4.1	Caracterização das amostras.....	64
3.4.2	Determinação do COS por métodos químicos.....	65
3.4.3	Quantificação do COS por reflectância espectral.....	68
3.4.4	Quantificação do COS por termogravimetria.....	69
3.5	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS.....	72
	EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA (CO₂ E CH₄) EM MANGUEZAIS DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO (CEARÁ).....	79
	RESUMO.....	79
	ABSTRACT.....	80
4.1	INTRODUÇÃO.....	81
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	82
4.2.1	Caracterização da área de Estudo.....	82
4.2.2	Coleta de amostras.....	83
4.2.3	Caracterização das áreas.....	84
4.2.4	Coleta e análise dos gases.....	85

4.3 RESULTADOS	86
4.3.1 Caracterização das amostras	86
4.3.2 Emissão de CO ₂ e CH ₄	90
4.4 DISCUSSÃO	90
4.5 CONCLUSÕES	94

INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas costeiros, localizados em regiões de topografia plana saturados com águas salobras, ricos em matéria orgânica, sujeitos ao regime das marés e habitado por fauna e flora adaptados ao ambiente anóxico e à flutuação da salinidade dos solos (SCHAEFFER-NOVELLI, 2000). Estes ambientes possuem uma grande importância ecológica e socioeconômica, entretanto, estão sujeitos a diversos impactos antrópicos como a expansão imobiliária e atividades agropecuárias e aquícolas (COELHO JÚNIOR; SCHAEFFER-NOVELLI, 2008; MAIA *et al.*, 2006).

Nestes ambientes, a oxidação da matéria orgânica ocorre por via anaeróbia, com a utilização de aceptores de elétrons alternativos, e.g. nitrato; óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e sulfato, uma vez que a disponibilidade de O₂ para a respiração aeróbia é restringida pela condição de saturação por água. Deste modo, os solos dos manguezais apresentam pH elevado, baixo potencial redox e acúmulo de matéria orgânica com potencial para elevados estoques de carbono e baixa emissão de CO₂, devido à baixa eficiência energética da respiração anaeróbia (PONNAMPERUMA, 1972; REDDY; FEIJTEL; PATRICK JR., 1986).

De maneira geral, as áreas úmidas costeiras, i.e. os manguezais, marismas e *seagrasses*, apresentam um papel importante no sequestro global de carbono. O recente reconhecimento da relevância dessas áreas no sequestro de carbono levou à criação do termo *Blue Carbon sinks* referente aos estoques de C (biomassa aérea, subterrânea, serapilheira, madeira morta e húmus). Apesar de cobrirem uma pequena porção da superfície terrestre (1,7 milhão de km² dos 510 milhões de km² da superfície da Terra), estima-se que os ecossistemas costeiros vegetados (manguezais, marismas e *seagrasses*) armazenam cerca de 50% de todo o carbono orgânico terrestre (GORHAM, 1995; HOPKINSON; CAI; HU, 2012; LAL, 2004a). Os manguezais, atuam como importante dreno de CO₂ atmosférico armazenando entre 1,4 e 6,5 ton C ha⁻¹ ano⁻¹, cerca de 10% do carbono contido nos oceanos (DUARTE; MIDDELBURG; CARACO, 2005; CHMURA *et al.*; 2003).

Apesar da importância das áreas úmidas costeiras, os levantamentos globais apontam que cerca de um terço das áreas de *blue carbon* foram perdidas em função das atividades humanas (i.e., crescimento de áreas urbanas; desmatamento; implantação de tanques de aquicultura) e das mudanças climáticas (ALONGI, 2002; MCLEOD *et al.*, 2011). As áreas de manguezais, por exemplo, vêm diminuindo a uma taxa anual de 0,7-3% (ALONGI, 2002; FAO, 2007; SPALDING; KAINUMA; COLLINS, 2010; VALIELA; BOWEN; YORK,

2001). Estas perdas resultam, não só na diminuição na capacidade de armazenamento de carbono destes ambientes, mas também em sérias implicações para a população que depende destes ecossistemas para alimentação, moradia e proteção costeira.

Recentemente, a preocupação com o ciclo global do carbono, as emissões de gases de efeito estufa GEEs e seus possíveis impactos no clima global levaram pesquisadores e agências públicas à busca por políticas que visem a mitigação da concentração de GEEs na atmosfera. Essas políticas objetivam a diminuição na emissão dos GEEs e o estímulo para a proteção e expansão das áreas com alto potencial para o acúmulo de C, especialmente em seus solos, como por exemplo as áreas de acúmulo de *Blue Carbon* (CHMURA, 2011; CHMURA et al., 2003; LAL, 2004a, 2004b, 2005; MCLEOD et al., 2011; NELLEMANN et al., 2009; NEUE et al., 1997; RAUPACH; CANADELL, 2008; STOCKMANN et al., 2013).

Apesar de se caracterizarem como áreas importantes no sequestro de CO₂ (CHMURA, 2011; GRIMSDITCH et al., 2012; NELLEMANN et al., 2009), os manguezais são reconhecidos como as áreas marinhas que mais contribuem para a emissão de GEEs (ALLEN et al., 2007; CHEN; TAM; YE, 2012). A produção dos GEEs nos solos dos manguezais se refere, principalmente, à atividade microbiológica durante a degradação da matéria orgânica e à respiração radicular (CHEN; TAM; YE, 2012; LOVELOCK; RUESS; FELLER, 2011). Fluxos de CO₂ são gerados à atmosfera quando os microrganismos utilizam O₂; NO₃⁻; Mn⁴⁺; Fe³⁺; SO₄²⁻ como aceptores finais de elétrons em seu metabolismo. A metanogênese, por outro lado, ocorre em áreas alagadas na ausência destes aceptores por meio do metabolismo microbiano do CO₂ ou de outros compostos metálicos sob condições de extrema anóxia (Eh < -150 mV; CHEN; TAM; YE, 2010; KRISTENSEN et al., 2008; YU; FAULKNER; PATRICK, 2006). Uma vez que a produção dos GEEs nos solos é realizada por meio de processos microbiológicos, diversos fatores edáficos e climáticos podem afetar a emissão de GEEs para atmosfera, como por exemplo o potencial redox; teor de carbono no solo; salinidade; temperatura, etc. (CHEN; TAM; YE, 2010, 2012; CHEN et al., 2011; LIVESLEY; ANDRUSIAK, 2012).

Este trabalho, dividido em três capítulos, teve por objetivo: 1) avaliar o papel dos solos de manguezais como sumidouros de *blue carbon*, a fim de melhorar a compreensão a cerca do papel destes ecossistemas ameaçados na dinâmica global de carbono em ambientes tropicais semiáridos, assim como fornecer novos elementos para a criação de estratégias mais eficientes de gestão e conservação destes ecossistemas; 2) avaliar diferentes métodos (químicos, termogravimétricos e espectroscópicos) na quantificação do CO em solos de manguezais com a finalidade de estabelecer alternativas analíticas mais viáveis economicamente, fiéis às

singularidades dos solos destas áreas úmidas costeiras e, portanto, que viabilizem os inventários de COS de áreas úmidas tropicais; 3) avaliar a emissão de CO₂ e CH₄ em manguezais do semiárido brasileiro visando um melhor entendimento do papel destas áreas ameaçadas na emissão e sequestro desses gases de efeito estufa

BLUE CARBON EM UM CONTEXTO SEMIÁRIDO: ESTOQUE DE CARBONO EM SOLOS DE MANGUE DO CEARÁ, BRASIL

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi quantificar o estoque de *blue carbon* nos solos do Estado do Ceará comparando-o com o estoque de carbono sob cada unidade fitoecológica cearense. Para isso, foram feitas associações dos solos do estado com as unidades fitoecológicas cearenses, combinando as informações da densidade do solo e dos teores de carbono nas classes de solo contidas em cada unidade fitoecológica. Os resultados mostram que a massa de carbono contido no solo cearense é estimada em 374.123.384,15 Mg, das quais 60 % está sob a Caatinga. Os manguezais contribuem com 0,35 % da massa de C, uma vez que suas área não ultrapassa 0,1% do Ceará. Por outro lado, os dados do estoque de carbono indicam que os manguezais são capazes de armazenar um estoque de *blue carbon* de 8.241,39 Mg C km⁻², equivalente à 3 vezes a média das demais unidades fitoecológicas. Os resultados obtidos para os manguezais poderiam ser ainda mais importantes caso os manguezais estivessem expostos a um menor impacto antrópico.

Palavras Chave: Carbono orgânico do solo. Manguezal. Solos de mangue. Densidade de carbono.

BLUE CARBON IN THE BRAZILIAN SEMIARID CONTEXT: THE ROLE OF MANGROVE IN SOIL CARBON STOCK

ABSTRACT

The objective of this study was to quantify the blue carbon stocks at Ceará State (CE), comparing to the soil carbon stock under the phytoecological units. For this, associations of soils classes and phytoecological units from Ceará state were processed, combining the information of the organic carbon content and bulk density of the soil classes contained at each phytoecological units. The results show that the estimated organic carbon mass stored at Ceará state soils is 374,123,384.15 Mg, which 60% is at *Caatinga* phytoecological unit. Mangroves contribute with 0.35% of the organic carbon mass, since its area covers 0.1% of CE. Moreover, the carbon stock data indicates that mangroves store 8,241.39 Mg C km⁻², three times more carbon than the average for the others phytoecological units. The results obtained for the mangroves could be even more important if the mangroves were exposed to a lower human impact.

Keywords: Soil organic Carbon. Mangrove. Mangrove soils. Carbon density.

2.1 INTRODUÇÃO

As condições climáticas do planeta sempre foram marcadas por variações diárias, sazonais e interanuais, contudo, evidências sugerem que as atividades antrópicas têm alterado a dinâmica natural do clima global (McMICHAEL et al., 2004). De fato o incremento em $0,6\pm 0,2$ °C observado na superfície da Terra nos últimos anos, principalmente a partir de 1976, é atribuída às atividades humanas associadas às emissões dos gases de efeito estufa (GEEs) por ocasião dos desmatamentos e da queima de combustíveis fósseis (HOUGHTON et al., 2001). De acordo com HOUGHTON et al., (1996), a temperatura média global pode aumentar em até 5,8 °C até 2100, caso não sejam tomadas medidas para diminuir a emissão ou a concentração de GEE na atmosfera.

Os GEEs são poluentes atmosféricos que absorvem e emitem radiação infravermelha, alterando a capacidade da atmosfera em reter calor, dentre os quais podemos incluir os gases de carbono CO, CO₂ e CH₄, além do N₂O e O₃ (CHEN; TAM; YE, 2010). A concentração atual de CO₂ (398 ppm em 2013; ESRL/NOAA, 2013) na atmosfera é mais do que 40% superior à concentração de CO₂ no período pré revolução industrial (280 ppm no ano de 1750; LAL, 2004b). A exemplo do CO₂, as concentrações de CH₄ e NO₂ têm experimentado aumentos em função, principalmente, das atividades agrícolas e industriais (BAEDE et al., 2001; LAL, 2004b).

Em resposta ao aumento na temperatura média do planeta e das concentrações de GEEs, outros componentes climáticos têm sido afetados (WALTHER et al., 2002) como, por exemplo, os padrões de precipitação que em regiões semiáridas e áridas têm provocado um aumento da aridez (McMICHAEL et al., 2004).

Neste contexto, para o estado do Ceará, que apresenta 91% do seu território sob influência de clima semiárido, os modelos indicam uma possível diminuição de 30% na média pluviométrica para o ano de 2050 em decorrência do aquecimento global, considerando um incremento na concentração de GEE na taxa de 1% ao ano (KROL; BRONSTERT, 2007). Este cenário deverá trazer impactos deletérios sobre a disponibilidade de fontes hídricas, o balanço hídrico, o armazenamento de águas superficiais e os fluxos fluviais, além de impactos socioeconômicos ocasionados pela seca, como perdas de produtividade agrícola e o êxodo rural (GAISER et al., 2003). De fato, as sociedades residentes em áreas semiáridas do globo, especialmente em países em desenvolvimento, são mais vulneráveis e, portanto, mais afetadas pelas mudanças climáticas e suas consequências (KROL; BRONSTERT, 2007).

Neste sentido, a preocupação com o ciclo global do carbono, com as emissões de gases de carbono de efeito estufa e seus impactos sobre clima do planeta têm levado pesquisadores e órgãos públicos a buscarem medidas que mitiguem o incremento da concentração de GEEs na atmosfera. Essas medidas visam a redução das emissões dos GEEs e o acúmulo de C nos ecossistemas naturais capazes de reter grande quantidade de carbono (CHMURA, 2011; CHMURA et al., 2003; MCLEOD et al., 2011; NELLEMANN et al., 2009; NEUE et al., 1997).

Dentre as reservas naturais de carbono, os ecossistemas úmidos costeiros como os manguezais, marismas e áreas de vegetação subaquática (*seagrasses*) apresentam um papel importante no sequestro global de carbono. O recente reconhecimento da relevância dessas áreas no sequestro de carbono levou à criação do termo *Blue Carbon sinks* referente aos estoques de C nas áreas costeiras (NELLEMANN et al., 2009). Assim, o *blue carbon* seria acumulado na biomassa aérea, subterrânea ou biomassa morta (serapilheira e madeira morta), mas, principalmente, nos solos destes ecossistemas úmidos costeiros (MCLEOD et al., 2011). Apesar de cobrirem uma pequena porção da superfície terrestre (1,7 milhão de km² dos 510 milhões de km² da superfície da Terra), estima-se que os ecossistemas costeiros vegetados (manguezais, marismas e *seagrasses*) armazenam cerca de 50% de todo o carbono orgânico terrestre (GORHAM, 1995; HOPKINSON; CAI; HU, 2012; LAL, 2004a).

Dados das últimas décadas apontam que cerca de um terço das áreas de *blue carbon* foram perdidas como resultado da atividade humana (crescimento de áreas urbanas; desmatamento; implantação de tanques de aquicultura) e das mudanças climáticas (ALONGI, 2002; MCLEOD et al., 2011). Vários trabalhos (i.e. ALONGI, 2002; FAO, 2007; SPALDING; KAINUMA; COLLINS, 2010; VALIELA; BOWEN; YORK, 2001) indicam uma perda anual de 0.7-3% das áreas de mangue de todo o mundo. Estas perdas resultam, não só na diminuição na capacidade de armazenamento de carbono destes ambientes, mas também em sérias implicações para a população que depende destes ecossistemas para alimentação, moradia e proteção costeira.

No estado do Ceará, a degradação de manguezais está normalmente associada ao despejo de esgoto doméstico, à retirada de madeira, às atividades salineira, à agricultura de subsistência, ao cultivo de coqueiros e, principalmente, à carcinicultura (SILVA; SOUZA, 2006). Esta atividade se destaca como o principal agente causador de degradação dos manguezais cearenses devido à grande extensão da área ocupada por seus tanques (6069, 96 ha; IBAMA, 2005) associado às práticas de cultivo de camarão pouco sustentáveis. De fato, segundo o IBAMA (2005), cerca de 90% dos empreendimentos de carcinicultura do Ceará

não utilizam nenhum sistema de tratamento de efluentes, gerando grande carga de nutrientes nas florestas de mangue adjacentes (LACERDA et al., 2006; IBAMA, 2005).

Nas regiões semiáridas, mais suscetíveis aos efeitos das mudanças climáticas globais, a manutenção e preservação do C alocado nos solos nas áreas úmidas costeiras reveste-se de uma importância ainda maior, uma vez que as práticas de manejo do solo adotadas (slash and burn, overgrazing) associadas às condições climáticas desfavoráveis têm causado perdas consideráveis do estoque de carbono nos solos continentais e a intensificação de processos de degradação, como a desertificação (MAIA et al., 2008; SOUSA et al., 2012).

O objetivo do presente estudo foi avaliar o papel dos solos de manguezais como sumidouros de *blue carbon*, a fim de melhorar a compreensão a cerca do papel destes ecossistemas ameaçados na dinâmica global de carbono em ambientes tropicais semiáridos, assim como fornecer novos elementos para a criação de estratégias mais eficientes de gestão e conservação destes ecossistemas.

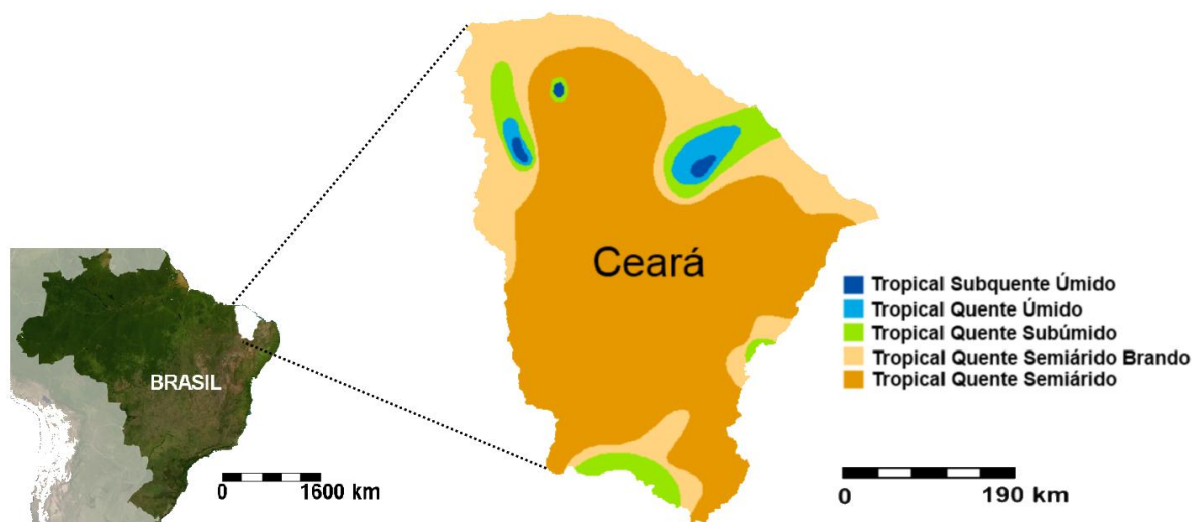
2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Caracterização da área

O estado do Ceará, localizado no Nordeste Brasileiro, ocupa uma área de quase 150.000 km², correspondendo a 1,75% da área do Brasil. Situado próximo à Linha do Equador, entre as coordenadas 37°15' e 41°26' W e 2°47' e 7°51' S, o estado está limitado ao norte com o Oceano Atlântico, ao sul com o estado de Pernambuco, ao leste com os estados do Rio Grande do Norte e Paraíba e ao oeste com o Piauí (FIGURA 1; IPECE, 2010).

O clima do CE é predominantemente do tipo Tropical Quente semiárido, que abrange cerca de 67,9% do Estado, além também de grande influência do clima Tropical semiárido (23% da área do CE) na região costeira, nas bordas das serras e chapadas cearenses (FIGURA 1; IPECE, 2010). No período seco, com duração de aproximadamente 8 meses, a temperatura média no estado é de 29 °C, enquanto que nos 4-5 meses de chuva (entre os meses de fevereiro e maio) a temperatura média decresce alcançando os 25 °C (SALES, 2008).

Figura 1 - Mapa de localização, em detalhe, a classificação climática do Estado do Ceará

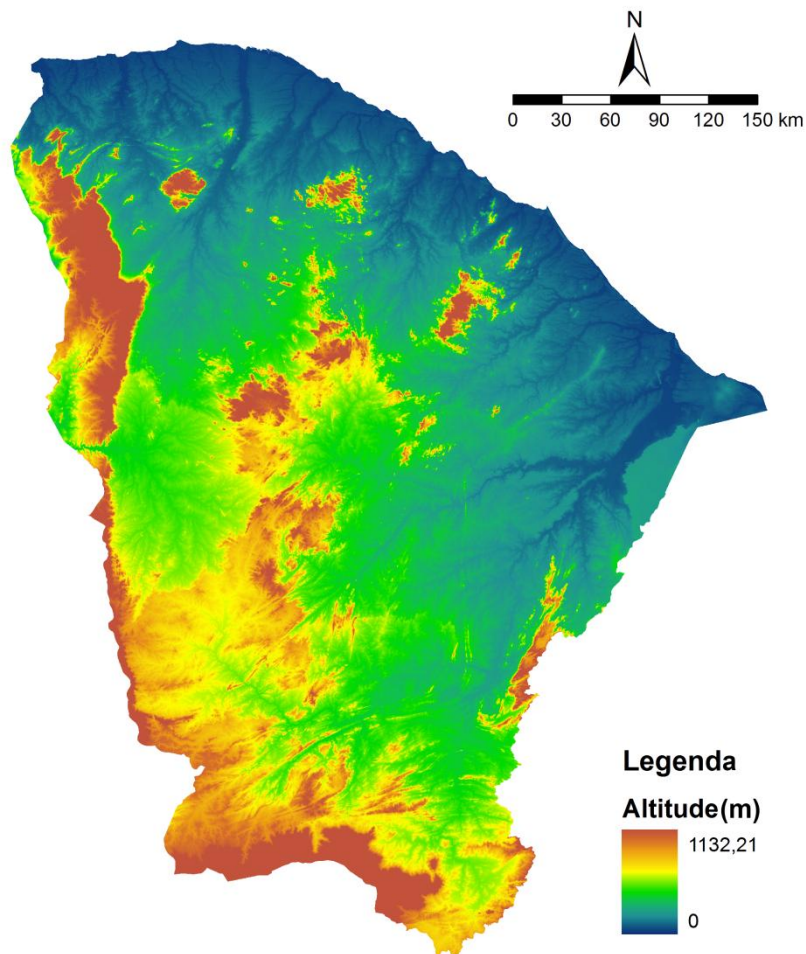


Fonte: IPECE (2010); modificado pelo Autor

Do ponto de vista geomorfológico, o estado do Ceará apresenta-se como um vasto anfiteatro aberto em direção do mar (ao norte), formado pela Chapada da Ibiapaba ao oeste (altitude variando entre 800-1100 m), Chapada do Araripe ao sul (altitude média entre 850 e 900 m) e Chapada do Apodi ao leste (altitude média entre 130-140 m; FIGURA 2; CLAUDINO-SALES; PEULVAST, 2007; JACOMINE; ALMEIDA; MEDEIROS, 1973; SOUZA; LIMA; PAIVA, 1979). Na região litorânea do estado encontram-se os Tabuleiros Costeiros, formados pela deposição de sedimentos argilosos, argilo-arenosos e arenosos da Formação Barreira (período terciário), com uma altitude média de 50 a 100 m (DNPM, 1984; EMBRAPA, 2009).

Na porção central do estado, entre as chapadas sedimentares, encontra-se a Depressão Sertaneja, caracterizada por sua topografia aplainada ou ligeiramente ondulada com altitudes variando entre 100 e 350 m e acentuadas mudanças de naturezas litológicas e edáficas. É na Depressão Sertaneja que as condições de semiaridez se tornam mais pronunciadas (SOUZA et al. 1979). Neste compartimento geomorfológico estão localizados ainda os maciços residuais constituídos por rochas metamórficas ou intrusivas que apresentam-se como ilhas de umidade no contexto do semiárido circundante (i.e. Maciço de Baturité, Maranguape, Meruoca, Machado, Uruburetama). Nestes maciços ocorrem os maiores volumes de precipitação do Ceará por ocasião das chuvas orográficas na encosta de barlavento, além de uma diminuição da temperatura (SOUZA; LIMA; PAIVA, 1979; SOUZA; OLIVEIRA, 2006).

Figura 2 - Modelo digital de elevação do estado do Ceará



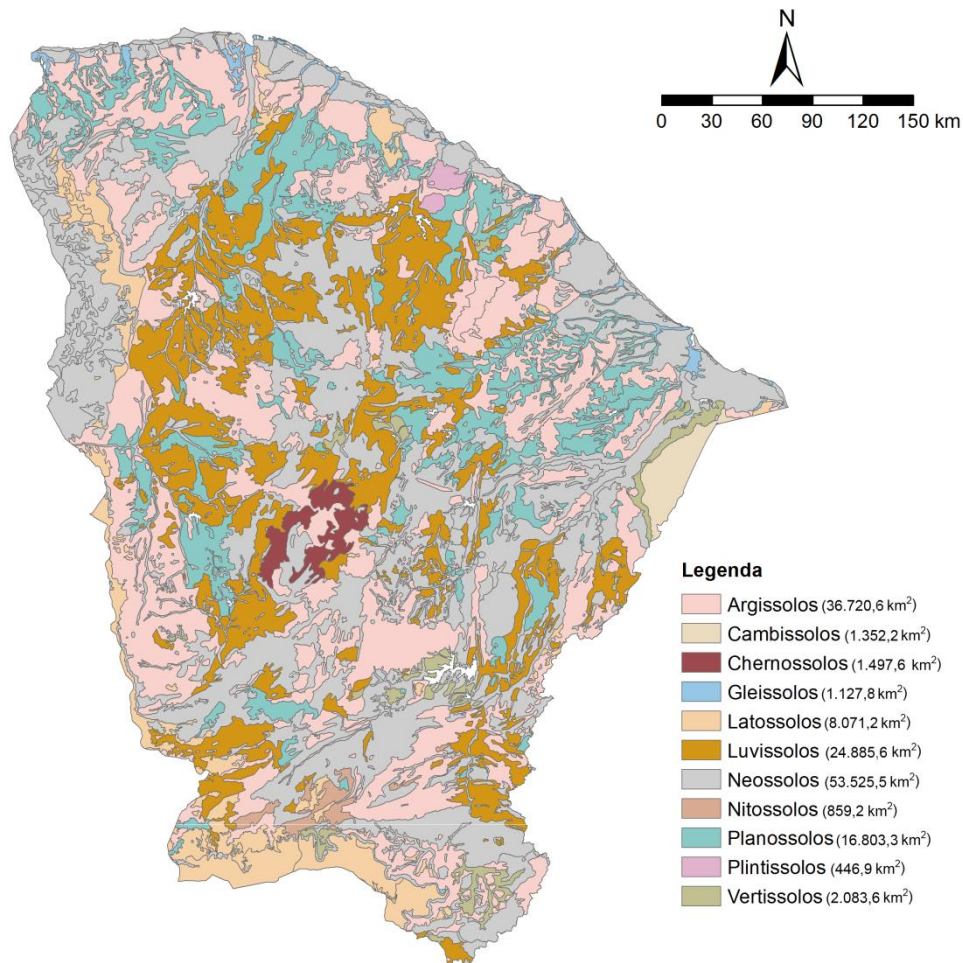
Fonte: NASA e Japan ASTER Program, (2010); Modificado pelo Autor

Três classes de solos predominam no Estado: Neossolos, abrangendo cerca de 36,0% da área total do estado; seguido pelos Argissolos (24,7 %), Luvisolos (16,7% da área total), Planossolos e Latossolos (11,4 e 5,5 % da área total do estado, respectivamente; FIGURA 3). De maneira geral, os solos do CE apresentam pouca profundidade, pedregosidade e elevada suscetibilidade à erosão (IPECE, 2010).

No tocante às unidades fitoecológicas, a Caatinga destaca-se por ocupar uma área correspondente à 69,2% do Estado (FIGURA 4), com suas duas distintas fisionomias: Caatinga arbórea e Caatinga arbustiva. O termo “Caatinga Arbórea” é utilizado na designação da vegetação xerófila que ocorre no semiárido abrangendo árvores altas, de caules retilíneos e sub-bosques constituídos por árvores menores, arbustos e subarbustos efêmeros. Já a “Caatinga Arbustiva” é considerada produto da degradação da Caatinga Arbórea,

caracterizada por um menor porte da vegetação, presença caules retorcidos e esbranquiçados (FIGUEREDO, 1997). No estado do Ceará predomina a Caatinga arbustiva, que cobre cerca 45% do estado (IPECE, 2010).

Figura 3 - Distribuição das diferentes classes de solo do Estado do Ceará



Fonte: IPECE (2010); Modificado pelo Autor

O Complexo Vegetacional da Zona Litorânea é a terceira principal unidade fitoecológica, que cobre cerca de 12% do estado (FIGURA 3; FIGUEREDO, 1997). O termo complexo vegetacional da zona litorânea é utilizado para designar um grupo heterogêneo de fitofisionomia que varia desde a vegetação herbácea de pós-praia, passando por matas dunares, manchas de vegetação savânica até florestas estacionais semidecíduas (FIGUEREDO, 1997). Este complexo estende-se por 17,702.4 km² sob influência,

principalmente, do clima tropical semiárido, mais úmido que o semiárido característico do interior do estado (FIGURA 1 e 3; FIGUEREDO, 1997).

Nos maciços com altitude inferior a 600 m ou nas encostas à sotavento é encontrado um tipo de vegetação de transição do núcleo semiárido formando as florestas estacionais decíduas montanas conhecidas como Mata Seca, a quarta principal unidade fitoecológica do estado que cobre 7,2% do Ceará (LIMA et al., 2007; SOUZA; LIMA; PAIVA, 1979). Por outro lado, os maiores volumes de precipitação e as menores temperaturas dos maciços residuais possibilitam o desenvolvimento de florestas perenifólias ombrófilas densas denominada de Mata Úmida que cobre 2,1% do estado, caracterizando-se como a sétima principal unidade fitoecológica (FIGUEREDO, 1997; SOUZA; LIMA; PAIVA, 1979; SOUZA; OLIVEIRA, 2006).

O Carrasco, quinta principal unidade fitoecológica cobrindo 5,9% do estado, é um tipo vegetacional xerófilo, associado aos solos arenosos sobre as chapadas do Araripe, ao sul do estado, e da Ibiapaba, a oeste, contígua à vegetação das caatingas. A vegetação de Carrasco é caducifólia semelhantemente à caatinga, porém, exibe uma maior densidade de indivíduos uni estratificados e com aparente ausência de cactáceas e bromeliáceas (FERNANDES, 1990).

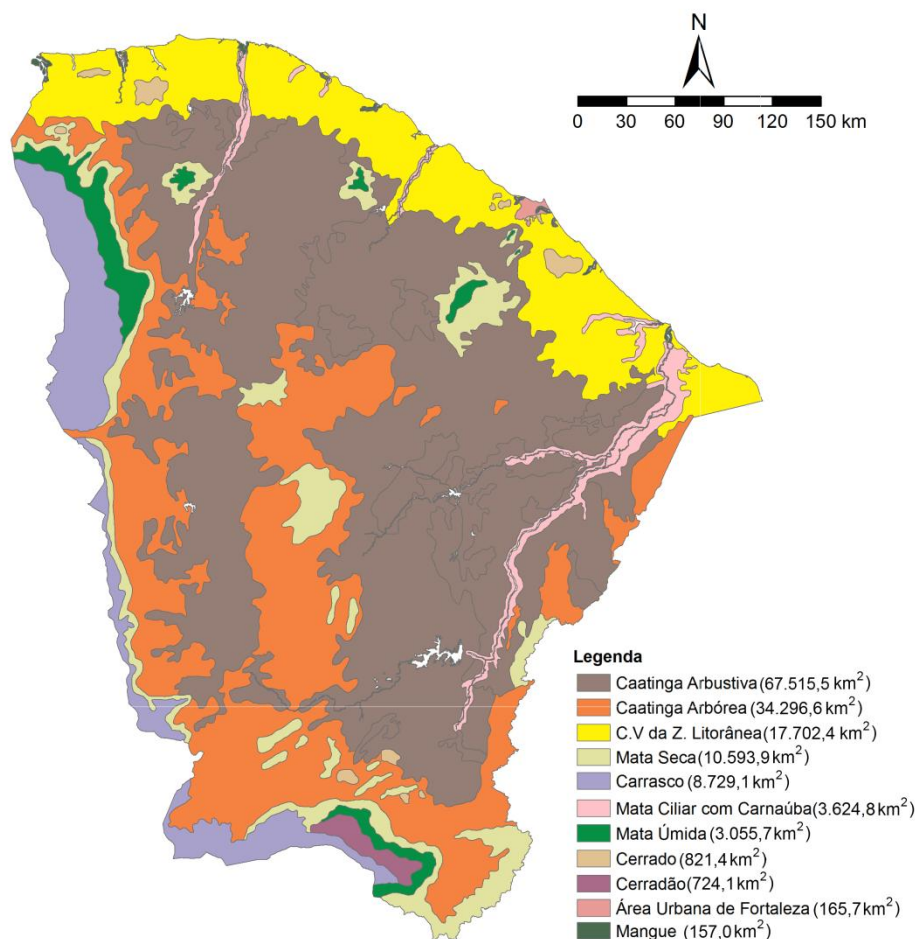
Sobre os solos das planícies fluviais, que drenam principalmente os rios Acaraú, ao norte do estado, e o Jaguaribe, ao leste, se desenvolve a vegetação florestal mista dicótilo-palmácea, representando a Mata ciliar com Carnaúba, que abrange 2,5% do estado (FIGUEREDO, 1997).

Já o Cerrado é a segunda maior formação vegetacional do Brasil, cobrindo cerca de 23% do território brasileiro e ocorrendo principalmente sobre o planalto central. Contudo, algumas disjunções de Cerrado ocorrem sobre os tabuleiros costeiros da região nordeste do Brasil, incluindo o Ceará, em associação com espécies de outro domínios fitoecológicos. Trata-se de uma vegetação savânica, composta por um estrato contínuo e perene de espécies herbáceas que recobrem o solo no qual estão inseridos árvores e arbustos relativamente esparsos (MORO; CASTRO; ARAÚJO, 2011). No Ceará, o Cerrado abrange 0,6 % do estado sob o clima tropical semiárido (FERNANDES, 1990; FIGUEREDO, 1997).

O Cerradão é uma comunidade vegetal de cerrado, distinguindo-se desta por apresentar composição florística mais abundante e uma fisionomia de floresta escleromorfa fechada, formada por três estratos: um arbóreo com vegetação alcançando até 18 m de altura, um arbustivo e um estrato inferior herbáceo com reduzido número de espécies (FERNANDES, 1998). Trata-se de uma disjunção do Cerrado situada geralmente em altitudes superiores aos

800 m e, por isso, em regiões de maior precipitação e menor temperatura que o entorno semiárido cearense (COSTA; ARAÚJO; LIMA-VERDE, 2004).

Figura 4 - Distribuição das unidades fitoecológicas do Estado do Ceará



Fonte: FIGUEREDO (1997), cedido por IPECE (2010); modificado pelo Autor

Devido à grande extensão do litoral cearense (573 km), o Ceará apresenta a maior área coberta por manguezais da Costa Nordeste Semiárida Brasileira (MAIA et al., 2006), que abrange os estados do Ceará: Rio Grande do Norte; Paraíba e Pernambuco, totalizando 157 km² equivalente à 0,1% da área do CE. Esta porção da costa brasileira se caracteriza pelo clima predominantemente semiárido, com baixa descarga total dos rios e pela grande sazonalidade (MAIA et al., 2006). Os manguezais correspondem à vegetação halófila arbóreo-arbustiva que se desenvolve nos solos dos estuários ao longo da zona de influência da maré. Devido à grande importância dos manguezais, a legislação brasileira reconhece os manguezais como Área de Proteção Permanente (MAIA et al., 2006). Entretanto, nos

levantamentos de solo realizados no Brasil, as áreas de manguezais foram classificadas como SOLOS INDISCRIMINADOS DE MANGUE ou associações de SOLONCHAK SOLONETIZADO com SOLOS INDISCRIMADOS DE MANGUE (EMBRAPA SOLOS UEP RECIFE, 2006; JACOMINE; ALMEIDA; MEDEIROS, 1973).

2.2.2 Levantamento do Banco de Dados e processamento de informações

Para a quantificação da massa de carbono orgânico (MCorg; Mg C) das Unidades Fitoecológicas (UF) Cearenses foram utilizados dados que derivam de publicações organizadas por entidades públicas federais e cearenses. Os dados utilizados foram: Mapa das unidades fitoecológicas do Ceará (FIGURA 4), gerado a partir do levantamento das unidades fitoecológicas (FIGUEREDO, 1997) e fornecido pelo IPECE (2010); Mapa de Solos Estado do Ceará (FIGURA 3; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1972), gerado com base no Levantamento Exploratório - Reconhecimento de Solos do Estado do Ceará (JACOMINE; ALMEIDA; MEDEIROS, 1973); Teores de carbono orgânico dos solos do Ceará, obtidos por JACOMINE; ALMEIDA; MEDEIROS (1973), BENEDETTI; CURI; SPAROVEK, (2007) e COOPER et al., (2005)

A MCorg em cada UF foi obtida a partir da associação das unidades fitoecológicas com os solos do estado do Ceará. A princípio, o mapa de solos foi transformado em modelo *Raster* e em seguida aplicado o comando *Extract by mask* utilizando como máscara os modelos vetoriais de cada unidade fitoecológica com o programa ArcMap (ESRI, Redlands, CA). Deste modo, foram combinadas as seguintes informações: os teores de carbono médio de cada classe de solo (COT_i), a área de cobertura de cada classe de solo (Área_i) em cada UF e a espessura média do horizonte A de cada classe de solo (Z_i), obtidos em JACOMINE; ALMEIDA; MEDEIROS, (1973); COOPER et al., (2005) e BENEDETTI; CURI; SPAROVEK (2007). A densidade do solo (*Soil Bulk density* - ρ_i) das classes de solo contidas em cada UF foi obtida a partir de trabalhos científicos realizados no Ceará (Tabela 1). Por fim, a massa de carbono foi calculada (Equação 1) pelo método proposto por Mckenzie et al. (2000).

$$MCorg = \sum \rho_i * COT_i * Z_i * \text{Área}_i \quad (1)$$

Para a quantificação da MCorg nos solos dos manguezais do Ceará foram utilizados os teores de Carbono orgânico total (COT) de manguezais representativos do estado sob distintas

condições (i.e. preservados e afetados por diferentes fontes de contaminação) até a profundidade de 40 cm (ARAÚJO JÚNIOR, 2010; LOPES, 2011; MARQUES, 2010; NÓBREGA, 2010). O COT dos solos de mangue foi quantificado por meio de analisador elementar (LECO SE-144 DR) após um pré-tratamento (HCl 6N) para a remoção do carbono inorgânico e os valores de densidade do solo foram obtidos em EONG (1993), KAUFFMAN et al. (2011) e DONATO et al. (2011; TABELA 1).

A partir dos dados MCorg em cada UF, foi calculado o estoque de carbono (EC) por meio da divisão da MCorg de cada unidade fitoecológica pela área ocupada por cada UF.

$$EC = MCorg / \text{Área Und. Fitoecológica} \quad (2)$$

2.3 RESULTADOS

Os dados de MCorg no Ceará indicam que os solos do estado contém 374.123.384,15 Mg de carbono (TABELA 2). Deste total de MCorg, 162.045.564,11 Mg C estão alocadas sob a Caatinga Arbustiva, seguida da Caatinga Arbórea (94.263.321,85 Mg C) e pelo Complexo Vegetacional da Zona Litorânea (45.409.734,96 Mg C; TABELA 2). Os solos de mangue, por sua vez, apresentam um acúmulo de 1.293.898,43 Mg de C, contudo, considerando apenas os teores de COT de manguezais sob baixo impacto antrópico, a MCorg corresponderia a 1.954.650,00 Mg C (TABELA 2).

Entretanto, ao se avaliar o estoque de carbono das diferentes UF, fica evidente o papel dos manguezais como a unidade que apresenta o maior estoque de carbono no solo (8.241,39 Mg C km⁻²; TABELA 2). Utilizando-se apenas os valores de COT de solos de manguezais livres de impacto antrópico, o estoque de carbono nos manguezais aumenta em até 50% (12.450,00 Mg C km⁻²; TABELA 2). Em sequência, aos manguezais, a Mata Úmida (3.149,86 Mg C km⁻²); o Cerrado (3.055,92 Mg C km⁻²) e a Mata Seca (3.005,77 Mg C km⁻²) são as UF que apresentam o maior estoque de carbono. Por outro lado os solos das UF Carrasco e o Cerradão, por outro lado, foram as UFs que apresentam os menores estoques de carbono do estado (1.979,96 e 2.172,67 Mg C km⁻² respectivamente; FIGURA 5).

Tabela 1 - Conteúdo de carbono orgânico total no horizonte A, espessura média do horizonte A e valores médios de densidade do solo das diferentes classes de solo utilizadas no trabalho

Classe de Solo ⁽¹⁾	COT (g kg ⁻¹) ⁽²⁾	Espessura (cm) ⁽²⁾	ρ (g cm ⁻³) ⁽³⁾
Neossolos Litólicos	9,98	18,11	1,42
Neossolos Quartzarênicos	8,98	13,00	1,55
Argissolos Vermelho-Amarelos Eutróficos	10,28	15,97	1,50
Latosolos Vermelho-Amarelos Distróficos	8,85	15,97	1,43
Argissolos Vermelhos Eutróficos	16,25	11,25	1,42
Luvissolos Crômicos Órticos	10,60	14,25	1,41
Planossolos Nátricos Órticos	3,34	19,67	1,50
Luvissolos Crômicos Pálicos	10,60	14,25	1,48
Planossolos Háplicos Eutróficos	7,22	20,60	1,47
Argissolos Vermelho-Amarelos Distróficos	6,76	36,53	1,51
Chernossolos Argilúvicos Órticos	15,00	39,00	1,45
Cambissolos Háplicos Ta Eutróficos	15,20	6,00	1,37
Vertissolos Háplicos Órticos	11,36	18,67	1,38
Latosolos Vermelho-Amarelos Eutróficos	11,85	13,33	1,43
Neossolos Flúvicos Tb Distrófico	10,88	17,80	1,39
Neossolos Litólicos Distróficos	7,92	16,50	1,41
Gleissolos Sálidos Sódicos	17,63	19,00	1,45
Solos de Manguezal	34,39 ⁽⁴⁾	40,00	0,60 ⁽⁵⁾
Solos de Manguezal ⁽⁶⁾	51,88	40,00	0,60 ⁽⁵⁾

(1) Classes de solo de acordo com o mapa de solos (EMBRAPA, 2011);

(2) Valores médios de carbono orgânico total (COT) e espessura para cada classe de solo, obtido a partir de JAKOMINE *et al.*, 1973;

(3) Valor médio da densidade de cada classe de solo obtido de: BEZERRA DE MENEZES (1992); CAJAZEIRA (2007); CHAVES (2006); CORREIA (1992); DANTAS (2005); FERNANDES (1998); GONÇALVES (2000); LOPES (1997); MIOTTI (2011); OLIVEIRA (2000); PINHEIRO (1994); REBOUÇAS (2001); SILVA (2004); SILVA (1995); SOUSA (2006) e SOUSA (2009);

(4) Valor médio de COT em solos obtido de: NÓBREGA (2010); LOPES (2011); MARQUES (2010) E ARAÚJO JÚNIOR (2010);

(5) Valor médio da densidade de solo de manguezal obtido por: ONG (1993); KAUFFMAN *et al.* (2011) e DONATO *et al.* (2011);

(6) Valor médio de COT em solos de mangue sob baixa influência antrópica, obtido de NÓBREGA (2010); LOPES (2011); MARQUES (2010) e ARAÚJO JÚNIOR (2010);

Tabela 2 - MCorg e Estoque de carbono sob as diversas unidades fitoecológicas do CE

Unidade Fitoecológica	MCorg (Tg C)	Estoque de C (kg C m ⁻²)
Caatinga Arbustiva	162,0	2,40
Carrasco	17,5	1,98
Cerradão	1,8	2,17
Complexo Vegetacional da Zona Litorânea	45,4	2,71
Caatinga Arbórea	94,3	2,74
Mata ciliar com carnaúba	9,1	2,48
Mata Seca	32,1	3,01
Cerrado	2,8	3,06
Mata úmida	9,9	3,15
Manguezal ⁽¹⁾	1,3	8,24
Manguezal ⁽²⁾	2,0	12,45
TOTAL	378,2	

2.4 DISCUSSÃO

2.4.1 MCorg e Estoque de carbono nos solos cearenses

O acúmulo de carbono orgânico em solos pode ser considerado, em primeira análise, como o resultado do balanço de entre o aporte de biomassa oriundo da produção primária e da deposição de material alóctone e as perdas provenientes dos processos de decomposição, erosão e lixiviação (NEUE et al., 1997). As substâncias orgânicas entram no sistema edáfico na forma de serapilheira, raízes em decomposição, exsudados radiculares e biomassa microbiana e são decompostas por ação da micro e meso fauna, cujo metabolismo é estimulado pela disponibilidade de oxigênio e nutrientes, temperatura e baixas disponibilidades de cátions trivalentes (Al^{3+} e Fe^{3+}), atuantes na estabilização da matéria orgânica do solo (BREEMEN; BUURMAN, 2002; SCHAEZL; ANDERSON, 2005).

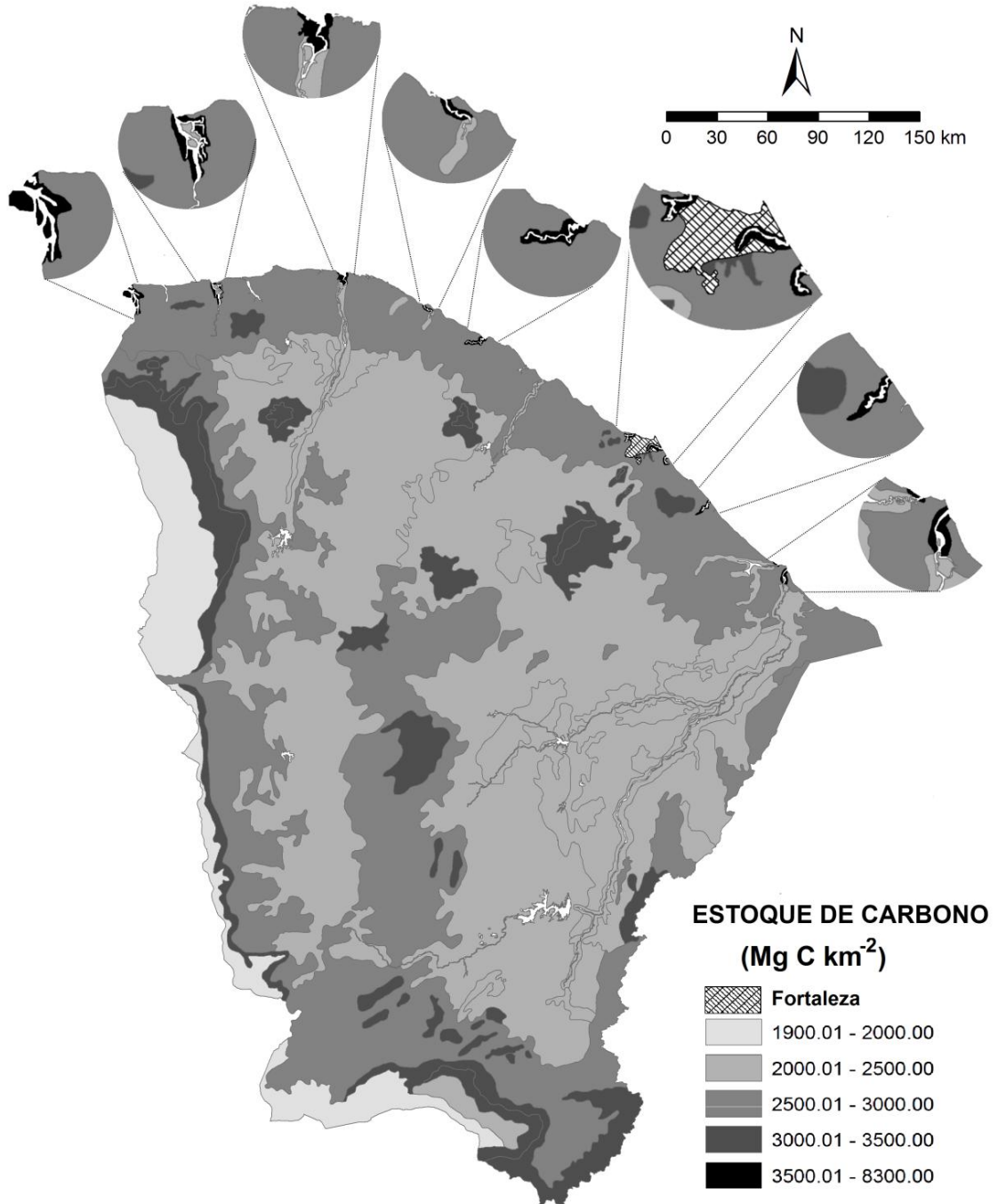
Os resultados obtidos indicam que a MCorg armazenado nos solos do estado do Ceará é superior a 370 Tg C (TABELA 2). Ao comparar a massa de carbono sob as unidades fitoecológicas, a Caatinga arbustiva se caracteriza como a unidade fitoecológica com a maior

retenção de carbono (162 milhões de Mg C; TABELA 2), seguida pela Caatinga arbórea (94 milhões de Mg C; TABELA 2). Os maiores valores de massa de carbono nestas UFs estão diretamente relacionados à maior extensão das mesmas, as quais ocupam mais de 63% da área do estado do Ceará (IPECE, 2010).

Segundo esta ótica, os solos dos mangue contribuiriam com uma pequena porção da MCorg armazenado nos solos do estado do Ceará (1,3 milhão de Mg C; TABELA 2), em função de sua pequena área de cobertura, que corresponde a apenas 0,1% do estado (IPECE, 2010). Cabe ressaltar que quando considerados apenas os valores de COT de solos de manguezais sob baixo ou nenhum impacto antrópico, a massa de carbono sofre um aumento considerável (Cerca de 46%), atingindo 1,9 milhão de Mg C (TABELA 2).

Por outro lado, quando contabilizadas a massa de carbono estocada por unidade de área os solos de mangue respondem pelos maiores estoques de carbono do estado (Figura 5 e Tabela 2). O segundo maior estoque de C foi registrado na UF Mata úmida (3.149,86 Mg C km⁻²) pode ser explicado por sua característica de exceção climática na região. Esta UF, localizada nos setores mais elevados das serras cristalinas encontra-se exposta aos ventos úmidos provenientes do Oceano Atlântico causadores de chuvas orográficas que condicionam uma vegetação de grande porte (SOUZA; LIMA; PAIVA, 1979). Neste ambientes, o balanço hídrico é beneficiado pelo incremento da precipitação por ocasião das chuvas orográficas, pela temperatura média mais amena em função da altitude e pela condensação de vapor d'água presente no ar, que provoca considerável aumento da nebulosidade, reduzindo a insolação e a temperatura além de diminuir a evapotranspiração potencial e a demanda de água pelas plantas (SOUZA; OLIVEIRA, 2006). Assim, a condição hídrica nos maciços residuais permite o desenvolvimento da floresta perenifólia de grande porte, que resulta em maior aporte de compostos orgânicos no solo, ao passo que a temperatura mais amena diminui a atividade microbiana decompositora e, conseqüentemente, diminuindo as perdas C orgânico do solo.

Figura 5 - Estoque de carbono nas diversas unidades fitoecológicas do Ceará



Fonte: o Autor

Os menores valores de estoque de carbono foram registrados nas UFC Carrasco e Cerradão (1,98 e 2,17 kg C m⁻², respectivamente; TABELA 2), apesar das elevadas altitudes (superiores à 500 m; FIGURA 3) e do clima mais ameno (Tropical quente semiárido brando) nestas áreas. Este fato pode ser explicado pelas características do material de origem dos solos aí formados. As UF's Carrasco e Cerradão encontram-se inseridas sobre formação geológica Grupo Serra Grande composta por arenitos grossos e muito grossos (SANTOS; CARVALHO, 2004). Os solos predominantes das duas áreas, classificados como Neossolos Quartzarênicos e Latossolos, apresentam uma textura mais arenosa (teor de argila <25%), que por sua vez, diminui a estabilidade da matéria orgânica favorecendo a atividade microbiana e uma maior ciclagem do carbono. (BORCHERS; PERRY, 1992; LAL, 2005). De fato, segundo TORN et al. (1997) a granulometria grosseira de solos resulta em menores valores de superfície específica do solo e menores densidades de cargas, diminuindo a formação de ligações organo-minerais resultando em uma menor proteção dos compostos orgânicos no solo. A Caatinga arbustiva também apresenta os menores valores de estoque de carbono (2,40 kg C m⁻²), devido, à combinação do hábito caducifólio desta vegetação xerófila, que resulta em um baixo aporte de matéria orgânica ao solo, associada às elevadas temperaturas que favorecem a decomposição microbiana (MAIA et al., 2008; SOUSA et al., 2012).

2.4.2 Blue Carbon no contexto semiárido

No tocante ao estoque de carbono dos manguezais, a elevada capacidade de acúmulo de carbono nos solos de manguezais é devido à grande produtividade desse ambiente e do metabolismo anaeróbico característico de seus solos. Nos solos dos manguezais, a taxa de difusão de oxigênio em seus solos é seriamente restringida devido à frequente inundação que estes estão submetidos. As condições de hidromorfismo características de seus solos (FERREIRA et al., 2007; SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990) associadas à grande quantidade de matéria orgânica lábil estimula a atividade microbiana que rapidamente consome o oxigênio dissolvido. Na ausência do O₂, os microrganismos passam a utilizar outros compostos como aceptores finais de elétrons da cadeia respiratória em uma sequência decrescente de eficiência energética, e.g., nitrato → óxidos e hidróxidos de Fe e Mn → sulfato (NEUE et al., 1997). De acordo com REDDY; FEIJTEL e PATRICK JR. (1986), a energia proveniente dos processos respiratórios de redução do Fe e sulfato, principais formas de respiração nos solos de manguezais (ALONGI et al., 2001; FERREIRA; OTERO; et al., 2007; FERREIRA; VIDAL-TORRADO; et al., 2007; OTERO et al., 2009) corresponde à

14,7 e 13,3 % do processo respiratório aeróbio. Assim, uma menor atividade microbiana resulta em uma menor taxa de decomposição e, em consequência, um maior acúmulo de carbono (KRISTENSEN et al., 2008)

Além da baixa taxa de decomposição ocasionada pelo metabolismo anaeróbio, os manguezais são ecossistemas altamente produtivos, fixando carbono em quantidades superiores à produtividade das marismas (*saltmarshes*), *seagrasses*, macroalgas, barreira de corais e fitoplânctons (DUARTE; CEBRIÁN, 1996; KRISTENSEN et al., 2008). As estimativas sugerem que as florestas de mangue fixam entre 75 e 150 Mg C ha⁻¹ ano⁻¹, dependendo das condições climáticas onde os manguezais estão inseridos, dos quais 80-90% retorna à atmosfera como resultado da respiração vegetal resultando em uma produtividade primária líquida de 7 a 18 Mg C ha⁻¹ ano⁻¹ (EONG, 1993). Da biomassa acumulada pelo processo fotossintético (produção primária líquida), cerca de 10.4% é armazenado no solo, 29.5% é exportado, 9.1% é consumido pelos herbívoros e 40.1% é decomposto e reciclado no sistema (DUARTE; CEBRIÁN, 1996). Outros estudos apontam que a produtividade primária dos manguezais varia entre 5,1 Mg C ha⁻¹ ano⁻¹ (KAIRO et al., 2008) e 34 Mg C ha⁻¹ ano⁻¹ (EONG; KHOON; CLOUGH, 1995), dependendo da idade, espécie e clima (BOSIRE et al., 2008). Esta produtividade primária estimada para os manguezais é similar ao valor obtido para a maioria das florestas tropicais (CLARK et al., 2001)

De fato, as condições climáticas parecem exercer importante influência no acúmulo de carbono nos solos de manguezais do Ceará. Ao comparar os valores de COT dos manguezais cearenses com valores de COT obtido de manguezais de outras regiões do Brasil, i.e. Região sudeste (e.g. Estados de São Paulo e Rio de Janeiro) e do mundo, China, Austrália e Nova Caledônia, a quantidade de carbono armazenado nos solos de mangue do Ceará são claramente inferiores (TABELA 3). O clima semiárido circunjacente, associado a uma longa estação seca e as elevadas salinidades dos estuários do litoral cearense, parecem atuar como um fator de estresse para as florestas de mangue diminuindo seu desenvolvimento (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990). Assim, as florestas de mangue inseridos em contexto semiárido tendem a apresentar um menor conteúdo de carbono orgânico em seus solos quando comparados às florestas de mangue inseridas em climas mais amenos. Entretanto, ao comparar o estoque de carbono dos manguezais do Ceará com o estoque de carbono no solo em outros biomas do Brasil, como por exemplo a Floresta Amazônica, o estoque de carbono no solo encontrado nos manguezais é cerca de 2 a 3 vezes superior ao valor do estoque de carbono encontrado nos solos da Amazônia (4,20 Mg C km⁻²; MORAES et al., 1995).

Apesar da grande importância dos manguezais como reserva natural de carbono orgânico, esses ambientes têm sofrido impactos de diversas atividades antrópicas, resultando em perdas de área vegetada a uma taxa superior à de todas as outras florestas tropicais do mundo (VALIELA; BOWEN; YORK, 2001). Ao comparar os resultados de MCorg e EC obtidos para os manguezais sob as duas condições propostas (i.e. na presença ou ausência de impacto antrópico), observa-se que as atividades antrópicas causam uma importante perda das reservas naturais de carbono nos solos de mangue (TABELA 1), e provavelmente, potencializam a emissão de gases carbônicos de efeito estufa. Além do desmatamento, que diminui o aporte de matéria orgânica nos manguezais, estes ecossistemas têm sofrido com o aporte de efluentes ricos em nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, oriundo de diversas atividades antrópicas (LACERDA et al., 2006). Ao ser despejado nos manguezais, estes efluentes aceleram a decomposição dos compostos orgânicos, uma vez que a decomposição pode ser limitada estequiometricamente pela presença de reagentes limitantes, e.g. N e P, resultando em um menor conteúdo de carbono nos manguezais (CRAINE; MORROW; FIERER, 2007; FELLER et al., 2002). Estima-se que entre os anos de 1980 e 2000, cerca de 35% dos manguezais do mundo foram perdidos, resultando em emissões de até $3,8 \times 10^{14}$ gC armazenados apenas na biomassa aérea, sem contabilizar a biomassa subterrânea e o carbono armazenado no solo (CEBRIAN, 2002).

No presente estudo, comparando-se os resultados obtidos para a massa de carbono nos manguezais nas duas situações analisadas (manguezais na presença ou ausência de impacto antrópico), estima-se que cerca de 2,42 Tg CO₂ foram emitidos para a atmosfera em resposta ao impacto antrópico sobre os valores de MCorg dos solos de mangue.

Além desta diminuição da MCorg nos manguezais cearenses, estes ecossistemas também sofrem com a perda significativa de área. Em levantamentos mais antigos, as áreas ocupada com manguezal no Ceará totalizavam 218,5 km² (MIRANDA; MARTINS; SOARES, 1988), o que indica uma perda de 61,5 km² de manguezal resultando em uma emissão de 2,81 Tg CO₂ oriundos unicamente do carbono orgânico do solo, por ocasião da perda das áreas de manguezal. Neste sentido, pode-se estimar que um total de 5,23 Tg CO₂ foram emitidos à atmosfera por ocasião das atividades antrópicas nos manguezais cearenses. Estas emissões correspondem à cerca de 5,5% da emissão anual brasileira de CO₂ por ocasião da queima de combustíveis fósseis (ANDRES et al., 2011). Caso o restante dos manguezais do Ceará fossem perdidos, adicionalmente cerca de 4,74 Tg CO₂ seriam emitidos para a atmosfera, considerando apenas o carbono orgânico contido no solo.

As alterações climáticas se apresentam como um fator crítico adicional à conservação dos manguezais, uma vez que o aumento do nível médio dos mares, a maior intensidade de ciclones e mudanças nos fluxos de água doce nos manguezais podem exacerbar as perdas dessas florestas (GILMAN et al, 2008). Adicionalmente, alterações nos padrões de circulação das águas oceânicas e a acidificação dos oceanos podem causar uma redução da produtividade deste ecossistema e a uma diminuição das áreas cobertas por mangues, resultando em maiores emissões de C e, portanto, em um *feedback* climático positivo, com um incremento das emissões de carbono na medida que as áreas de manguezais são perdidas (ALLEY et al., 2007; KAUFFMAN et al., 2011). Estes fatos destacam a importância da manutenção e conservação dos manguezais e demais áreas úmidas costeiras como estratégias para o sequestro de carbono, especialmente nas regiões semiáridas do globo naturalmente mais susceptíveis às mudanças climáticas

Tabela 3 - Valores de TOC, salinidade e condutividade elétrica de diversos manguezais ao redor do mundo

Local	TOC (g kg ⁻¹)	Temperatura °C	Precipitação mm	Clima	Salinidade psu	EC dS m ⁻¹	Referência
Futian Mangrove Nature Reserve, Shenzen, China	61	22.6	1.794	Subtropical Oceânico de Mansão	14,3	-	CHEN; TAM; YE, 2010
Mai Po, Hong Kong, China	62	15.5-28.7	1.400	Subtropical úmido	12,7	-	CHEN; TAM; YE, 2010
Airai Mangrove Forest, Republica do Palau	183	27	3.810	Tropical Chuvoso Marítimo	-	-	KAUFFMAN et al., 2011
Ruunuw mangrove forest, Yap, Estados Federados da Micronésia	104	27	3.000	Tropical úmido e quente	-	-	KAUFFMAN et al., 2011
Crumahú, Guarujá, São Paulo, Brasil	232	10-35	2.000	Tropical úmido		20,2	FERREIRA et al., 2010
Ilha Pai Matos, São Paulo, Brasil	55	21,2	2.200	Tropical úmido	33,0		OTERO et al., 2009
Teremba Bay, Nova Caledonia	67	20-27	1.100	Tropical	50,0		MARCHAND; LALLIER- VERGÈS; ALLENBACH, 2011
Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brasil	41	20-25	2,500	Subtropical úmido	-	-	MONTEIRO et al., 2011
Brisbane, Austrália	39	15,3-25,4	1.885	Subtropical	-	33,2	ALLEN et al., 2007
Acaraú, Ceará, Brasil	41	27	1.139	Tropical semiárido	54,6		LOPES, 2011; NÓBREGA, 2010

2.5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que os solos de manguezais apresentam um maior capacidade de armazenamento de carbono, cerca de 3 vezes superior à media das demais unidades fitoecológicas típicas da região semiárida brasileira. Os valores de EC obtidos refletem, não só a elevada produtividade destes ecossistemas apesar do entorno semiárido, mas ainda, a habilidade de seus solos em sequestrar e acumular C em resposta às suas condições geoquímicas singulares marcadas pela anaerobiose e pelos processos de redução bacteriana do Fe e S. Os resultados deste estudo indicam ainda que os impactos antrópicos nos manguezais podem ter resultado na emissão de cerca de 5.229.417,75 Mg CO₂. Sendo assim, medidas que visem a diminuição das perdas das áreas de mangue, o incremento das áreas de manguezal existente, a recuperação de áreas degradadas e o aumento dos estoques naturais de carbono em seus solos devem ser tomadas.

REFERÊNCIAS

ALLEN, D. E. et al. Spatial and temporal variation of nitrous oxide and methane flux between subtropical mangrove sediments and the atmosphere. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 2, p. 622-631, fev. 2007.

ALLEY, D. et al. **Climate Change 2007: The Physical Science Basis** –Switzerland IPCC Secretariat, 2007.

ALONGI, D. . et al. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**, v. 179, n. 1-2, p. 85-103.

ALONGI, D. M. Present state and future of the world's mangrove forests. **Environmental Conservation**, v. 29, n. 03, p. 331-349, 2002.

ANDRES, R. J. et al. Monthly, global emissions of carbon dioxide from fossil fuel consumption. **Tellus B**, v. 63, n. 3, p. 309-327, 2011.

ARAÚJO JÚNIOR, J. M. C. **Biogeoquímica de solos de manguezal do Rio Jaguaribe (Brasil - CE) em resposta à bioturbação por caranguejo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

BAEDE, A. et al. The Climate System: an overview. In: HOUGHTON, J. T.; DING, Y. (Eds.). **IPCC Report**. New York: Cambridge University Press, 2001. p. 87-98.

BENEDETTI, M. M.; CURI, N.; SPAROVEK, G. Updated Brazilian 's Georeferenced Soil Database – an Improvement for International Scientific Information Exchanging. 2007.

BEZERRA DE MENEZES, J, U, **Levantamento detalhado de solos da estação experimental de batalha (EPACE), em Guaramiranga-CE**. 1992. Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1992.

BORCHERS, J. G.; PERRY, D. A. The influence of soil texture and aggregation on carbon and nitrogen dynamics in southwest Oregon forests and clearcuts. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 22, n. 3, p. 298-305, 1992.

BOSIRE, J. O. et al. Functionality of restored mangroves: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 251-259, 2008.

BREEMEN, N. VAN; BUURMAN, P. **Soil Formation**. Second ed. New York: Kluwer Academic Publisher, 2002. p. 419

CAJAZEIRA, J, P, **Caracterização e variabilidade espacial de atributos físicos em um argissolo amarelo no estado do Ceará**, 2007. Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

CEBRIAN, J. Variability and control of carbon consumption, export, and accumulation in marine communities. **Limnology and Oceanography**, v. 47, n. 1, p. 11-22, 2002.

CHAVES, N, M, de A, **Levantamento pedológico semidetalhado com fins de determinação das classes de capacidade de uso na área do Projeto de Assentamento Lages**, 2006 Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

CHEN, G. C.; TAM, N. F. Y.; YE, Y. Summer fluxes of atmospheric greenhouse gases N₂O, CH₄ and CO₂ from mangrove soil in South China. **The Science of the total environment**, v. 408, n. 13, p. 2761-7, 2010.

CHMURA, Gail L. et al. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. **Global biogeochemical cycles**, v. 17, n. 4, 2003.

CHMURA, G. L. What do we need to assess the sustainability of the tidal salt marsh carbon sink? **Ocean & Coastal Management**, p. 1-7, 2011.

CLARK, D. A. et al. Net primary production in tropical forests : an evaluation and synthesis of existing field data. **Ecological Applications**, v. 11, n. 2, p. 371-384, 2001.

CLAUDINO-SALES, V. DE; PEULVAST, J.-P. Evolution morfoestrutural of the relief of the continental edge of the ceará state , northeast of Bbrazil. **Caminhos de Geografia**, v. 7, n. 200, p. 1-21, 2007.

COOPER, M. et al. A National Soil Profile Database for Brazil Available to International Scientists. **Soil Science Society of America Journal**, v. 69, n. 3, p. 649, 2005.

CORREIA, J, I, **Levantamento detalhado de solos de parte da margem direita do riacho atingueiros no município de Quixeré- Ceará**, 1992. Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1992.

COSTA, I. R. DA; ARAÚJO, F. S. DE; LIMA-VERDE, L. W. Flora e aspectos auto-ecológicos de um enclave de cerrado na chapada do Araripe, Nordeste do Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 18, n. 4, p. 759-770, 2004.

CRAINE, J. M.; MORROW, C.; FIERER, N. Microbial nitrogen limitation increases decomposition. **Ecology**, v. 88, n. 8, p. 2105-13, 2007.

DANTAS, J, D, da N, **Propriedades físicas e químicas de solos cultivados com culturas perene e anual na chapada do Apodi-Ce**, 2005 Dissertação (Mestrado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

DNPM. **Geologia do Brasil. Texto Explicativo do Mapa geológico do Brasil e da Área Oceânica Adjacente, incluindo depósitos minerais.** Brasília: DNPM, 1984. p. 501

DONATO, D. C. et al. Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 5, p. 293-297, 3, 2011.

DUARTE, C. M.; CEBRIÁN, J. The fate of marine autotrophic production. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 8, p. 1758-1766, 1996.

EMBRAPA SOLOS UEP RECIFE. **Solos do Nordeste.** Disponível em: <www.uep.cnps.embrapa.br/solos>.

EMBRAPA. **II Plano Diretor da Embrapa.** Aracaju: EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, 2009. p. 29

EONG, O. J. Mangroves - A carbon source and sink. **Chemosphere**, v. 27, n. 6, p. 1097-1107, 1993.

EONG, O. J.; KHOON, G. W.; CLOUGH, B. . Structure and productivity of a 20-year old stand of *Rhizophora apiculata* Bl. Mangrove Forest. **Journal of Biogeography**, v. 22, n. 2/3, p. 417-424, 1995.

ESRL / NOAA (EARTH SYSTEMS RESEARCH LABORATORY/NATIONAL; ADMINISTRATION), O. AND A. **CO2 now.** Disponível em: <<http://co2now.org/>>. Acesso em: 01 jun. 2013.

FAO. **The world's mangroves 1980-2005.** Rome, Italy: FAO, 2007.

FELLER, I. C. et al. Nitrogen vs. phosphorus limitation across an ecotonal gradient in a mangrove forest. **Biogeochemistry**, v. 62, n. 2, p. 145-175, 2003.

FERNANDES, A. **Fitogeografia Brasileira.** Fortaleza, Ceará, Brasil: Multigraf, 1998. p. 339

FERNANDES, A. **Temas Fitogeográficos.** Fortaleza, Ceará, Brasil: Stylos Comunicações, 1990.

FERNANDES, R, N, N, **Fase inicial do reflorestamento com umbuzeiro para a recuperação da produtividade de um podzólico no semi-árido sob diferentes sistemas de manejo,** 1998. Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

FERREIRA, T. O. et al. Spatial patterns of soil attributes and components in a mangrove system in Southeast Brazil (São Paulo). **Journal of Soils and Sediments**, v. 10, n. 6, p. 995-1006, 14 abr. 2010.

FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L. et al. Redox Processes in Mangrove Soils under in Relation to Different Environmental Conditions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 71, n. 2, p. 484, 2007.

FERREIRA, T. O.; VIDAL-TORRADO, P. et al. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. **Catena**, v. 70, n. 1, p. 79-91, jun. 2007.

FIGUEREDO, M. A. Unidades Fitoecológicas. In: **Atlas do Ceará**. Fortaleza, Ceará, Brasil: IPLANCE, 1997. .

GAISER, T. et al. An information system for land resources in Piauí and Ceará. In: GAISER, T. et al. (Eds.). **Global Change and Regional Impacts. Water Availability and Vulnerability of Ecosystems and Society in the Semi-arid Northeast of Brazil**. Verlag: Springer, 2003. p. 267-278.

GONÇALVES, A, D, de A, **Efeito da adubação com P, Zn, e Cu sobre a produção e teores de nutrientes do milho em Latossolo vermelho-amarelo distrófico e Cambissolo Háptico carbonático do Estado do CE**, 2000. Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GORHAM, E. The biogeochemistry of northern peatlands and its possible response to global warming. In: WOODWELL, G. M.; MACKENZIE, F. T. (Eds.). **Biotic Feedback in the Global Climate System: will warning feed warning?** New York: Oxford University Press, 1995. p. 169-186.

HOPKINSON, C. S.; CAI, W.-J.; HU, X. Carbon sequestration in wetland dominated coastal systems—a global sink of rapidly diminishing magnitude. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 4, n. 2, p. 186-194, maio. 2012.

HOUGHTON, J. T. et al. **Climate Change 1995: The Science of Climate Change**. United Kingdon: Cambridge University Press, 1996. p. 572

HOUGHTON, J. T. et al. **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. [S.l.] Cambridge University Press, 2001. p. 944

IBAMA. **Diagnóstico da Carcinicultura no Estado do Ceará**. Brasil: IBAMA/MMA, 2005. v. 2004p. 240

IBAMA. **Diagnóstico da Carcinicultura no Estado do Ceará**. Brasil: IBAMA/MMA, 2005. v. 2004p. 240

IPECE. **Caracterização Territorial - Características geográficas, Recursos Naturais e Meio ambiente**. Fortaleza, Ceará, Brasil: IPECE, 2010. p. 23

JACOMINE, P. K. T.; ALMEIDA, J. C.; MEDEIROS, L. A. R. **Levantamento Exploratório-Reconhecimento de solos do Estado do Ceará**. Recife, Pernambuco, Brasil: SUDENE, 1973.

KAIRO, J. G. et al. Structural development and productivity of replanted mangrove plantations in Kenya. **Forest Ecology and Management**, v. 255, n. 7, p. 2670-2677, abr. 2008.

KAUFFMAN, J. B. et al. Ecosystem Carbon Stocks of Micronesian Mangrove Forests. **Wetlands**, v. 31, n. 2, p. 343-352, 22 fev. 2011.

KRISTENSEN, E. et al. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 201-219, ago. 2008.

KROL, M. S.; BRONSTERT, A. Regional integrated modelling of climate change impacts on natural resources and resource usage in semi-arid Northeast Brazil. **Environmental Modelling & Software**, v. 22, n. 2, p. 259-268, fev. 2007.

LACERDA, L. D. DE et al. Relative importance of nitrogen and phosphorus emissions from shrimp farming and other anthropogenic sources for six estuaries along the NE Brazilian coast. **Aquaculture**, v. 253, n. 1-4, p. 433-446, mar. 2006.

LAL, R. Forest soils and carbon sequestration. **Forest Ecology and Management**, v. 220, n. 1-3, p. 242-258, dez. 2005.

LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. **Science (New York, N.Y.)**, v. 304, n. 5677, p. 1623-7, 11 jun. 2004a.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, v. 123, n. 1-2, p. 1-22, nov. 2004b.

LIMA, J. R. et al. Estrutura da Floresta estacional decidual montana (mata seca) da RPPN Serra das Almas, Ceará. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, p. 438-440, 2007.

LOPES, C. C. **Biogeoquímica de Ferro e Enxofre em solos de um manguezal no contexto semiárido cearense**, 2011. Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

LOPES, R. O, M, L, **Comportamento de mudas de cajueiro anão precoce cultivados em diferentes substratos adubados com coprólito de minhoca**, 1997. Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1997.

MAIA, L. P. et al. **Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil**. Fortaleza, Ceará, Brasil: SEMACE, 2006. p. 55

MAIA, S. M. F. et al. Frações de nitrogênio em luvisolo sob sistemas agroflorestais e convencional no semiárido cearense **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 1, p. 381-392, 2008.

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGÈS, E.; ALLENBACH, M. Redox conditions and heavy metals distribution in mangrove forests receiving effluents from shrimp farms (Teremba Bay, New Caledonia). **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 3, p. 529-541, 12 jan. 2011.

MARQUES, A. G. B. **Caracterização e gênese de solos de mangue, apicum e tabuleiro da região costeira de Acaraú-Ce.** 2010, Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

MCKEE, K. L.; CAHOON, D. R.; FELLER, I. C. Caribbean mangroves adjust to rising sea level through biotic controls on change in soil elevation. **Global Ecology and Biogeography**, v. 16, p. 545-556, 2007.

MCKENZIE, N. et al. **Sampling, measurement and analytical protocols for carbon estimation in soil, litter and coarse woody debris.** Canberra: Australian Greenhouse Office, 2000. p. 52

MCLEOD, E. et al. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, n. 10, p. 552-560, dez. 2011.

MCMICHAEL, A. J. et al. Global climate change. In: EZZATI, M. et al. (Eds.). **Comparative Quantification of Health Risks: Global and Regional Burden of Disease due to Major Risks Factors.** Geneva: WHO, 2004. p. 1543-1649.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Mapa Exploratório/Reconhecimento de Solos do Estado do Ceará**, escala 1:600.000, 1972.

MIOTTI, A. A. **Desempenho de bananeiras irrigadas em resposta a diferentes profundidade efetivas do solo na Chapada do Apodi – Ce,** 2011. Dissertação (Mestrado em Agronomia -Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

MIRANDA, P. T. C.; MARTINS, M. L. R.; SOARES, Z. M. L. **Levantamento e Quantificação das áreas de manguezais do estado do ceará.** V Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. **Anais...**1988

MONTEIRO, F. F. et al. Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. **Environmental Earth Sciences**, v. 65, n. 6, p. 1661-1669, 25 jun. 2011.

MORAES, J. L. et al. Soil carbon stocks of the brazilian Amazon basin. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, n. February, p. 244-247, 1995.

MORO, M. F.; CASTRO, A. S. F.; ARAÚJO, F. S. Composição florística e estrutura de um fragmento de vegetação savânica sobre os tabuleiros pré-litorâneos. **Resumo O crescimento urbano promove redução na cobertura vegetal, introdução de espécies exóticas e tem sérias consequências**. *Urban growth promotes reduction in t. Rodrigésia*, v. 62, n. 2, p. 407-423, 2011.

NELLEMANN, C. et al. **Blue carbon. A rapid Response Assessment**. [S.l.] United Nation Environment Programme. GRID-Arendal, 2009.

NEUE, H. U. et al. Carbon in tropical wetlands. *Geoderma*, v. 79, p. 163-185, 1997.

NÓBREGA, G. N. **Eutrofização e metais pesados em manguezais do rio Acaraú (Ceará): O efeito dos resíduos da carcinicultura**, 2010. Monografia (Curso de Agronomia) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

OLIVEIRA, P, K, B, **Crescimento de Plantas de Cajueiro Anão precoce influenciada pela compactação e temperatura do solo**, 2000. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 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, n. 3-4, p. 318-335, jan. 2009.

PINHEIRO, C, A, F, **Levantamento detalhado de solos da estação experimental de Pacajus-Ce do Centro Nacional de Pesquisa de Agroindústria Tropical CNPAT /EMBRAPA**, 1994. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1994.

REBOUÇAS, H, G, de P, **Adensamento ou compactação em Argissolos do Município de Pacajus**, 2001, Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001

REDDY, K. R.; FEIJTEL, T. C.; PATRICK JR., W. H. Effect of soil redox conditions on microbial oxidation of organic matter. In: CHEN, Y.; AVNIMELECH, Y. (Eds.). **The role of organic matter in modern agriculture**. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. p. 117-156.

SALES, J. C. DE. **Caracterização climática e comparação de métodos de estimativa de evapotranspiração de referência para regiões do estado do Ceará**. 2008, Tese (Doutorado em Agronomia – Irrigação e Drenagem) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2008.

SANTOS, M. E. C. M.; CARVALHO, M. S. S. **Paleontologia das bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luis**. Rio de Janeiro: Serviço Geológico do Brasil/DIEDIG/DEPAT, 2004. p. 226

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. et al. Variability of Mangrove Ecosystems Along the Brazilian Coast. **Estuaries**, v. 13, n. 2, p. 204-218, 1990.

SCHAETZL, R.; ANDERSON, S. **Soils Genesis and Geomorphology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. p. 833

SILVA, E. A, **Efeitos de aplicações de Si e duas fontes de P sobre a produção do arroz e teores de N, P, K e Si da parte aérea**, 2004. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

SILVA, E. V. DA; SOUZA, M. M. DE A. Principais formas de uso e ocupação dos manguezais do Estado do Ceará. **Caderno de Cultura e Ciência**, v. 1, p. 12-20, 2006.

SOUSA, F. P. et al. Carbon and nitrogen in degraded Brazilian semi-arid soils undergoing desertification. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 148, p. 11-21, fev. 2012.

SOUZA, M. J. N.; LIMA, F. A. M.; PAIVA, J. B. Compartimentação topográfica do estado do Ceará. **Ciência Agrônômica**, v. 9, p. 77-86, 1979.

SOUZA, M. J. N.; OLIVEIRA, V. P. V. Os enclaves úmidos e sub-úmidos do semi-árido do nordeste brasileiro. **Mercator**, v. 9, n. 2005, p. 85-102, 2006.

SPALDING, M. D.; KAINUMA, M.; COLLINS, L. **World Atlas of mangroves**. London, UK: Earthscan, 2010.

TORN, M. S. et al. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. **Nature**, v. 389, p. 170-173, 1997.

VALIELA, I.; BOWEN, J. L.; YORK, J. K. Mangrove Forests: One of the World's Threatened Major Tropical Environments. **BioScience**, v. 51, n. 10, p. 807, 2001.

WALTHER, G. et al. Ecological responses to recent climate change. **Na**, v. 416, p. 389-395, 2002.

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE BLUE CARBON EM SOLOS DE MANGUE DA COSTA SEMIÁRIDA BRASILEIRA

RESUMO

Os manguezais são ecossistemas tropicais que têm se destacado pela grande capacidade de reter carbono nos seus solos. Entretanto, os métodos usualmente utilizados para a determinação do carbono orgânico do solo (COS) nestes ecossistemas apresentam uma série de limitações. O COS é preferencialmente quantificado por meio de analisadores elementares, que apresentam elevado custo de aquisição e manutenção. O alto custo deste equipamento é ainda mais relevante no estudo dos manguezais, uma vez que mais de 85% das áreas desse ecossistema se encontram em países em desenvolvimento e, portanto, de acesso limitado ao uso dos analisadores elementares. Uma alternativa para a contabilização do COS dos manguezais se baseia em métodos químicos, com a utilização de agentes oxidantes e ácidos fortes. Contudo, devido às características físico-químicas e mineralógicas desses solos, estes métodos químicos apresentam uma série de fontes de interferência que diminuem a sua acurácia. Objetivou-se com este trabalho avaliar três métodos para a determinação do COS em amostras de manguezais do semiárido. Para tanto, amostras de solo foram coletadas em três manguezais no estado do Ceará sob condições variadas de impacto antrópico. As amostras foram caracterizadas quanto a percentagem de areia, teores de nitrogênio total, fósforo total, Fe reativo e Fe pirítico, além do teor de carbono orgânico total contabilizado por analisador elementar (AE), considerado como o método padrão. Como métodos químicos alternativos utilizou-se uma variação do método de oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio sob condições variadas, a saber: utilização de amostras úmidas ou secas, com ou sem fonte externa de calor para a oxidação da matéria orgânica, bem como a variação das concentrações de ácido sulfúrico (3,6 M; 6 M; 9 M e 12 M). Além dos métodos químicos, foram avaliados a utilização da reflectância espectral e da termogravimetria para a contabilização do COS. No tocante às análises químicas, a secagem das amostras favoreceu a acurácia do método químico, visto que o contato das amostras com o oxigênio promoveu a oxidação dos compostos reduzidos causadores de interferência. Por outro lado, a utilização de fontes externas de aquecimento acarretou em maior interferência no método químico graças a uma maior oxidação dos compostos reduzidos pelo dicromato. Ao comparar as diversas concentrações de ácido sulfúrico, os resultados apontam que sob uma concentração de 6 M o

método químico apresentou forte correlação com AE ($r = 0,733$) sendo possível a utilização do método para a quantificação do COS em amostras de manguezais. A utilização da técnica de reflectância espectral apresentou correlações fracas com o AE ($-0,492 < r < 0,252$), o que impossibilitou a utilização deste método, sendo necessário um estudo mais aprofundado e específico para a adequação deste método para o estudo do COS em amostras de solo de manguezal. Por último, os resultados obtidos pela termogravimetria apresentaram a correlação mais forte com AE ($r = 0,927$), caracterizando como o método mais adequado para a quantificação do COS, desde que utilizado um fator de correção ($f = 0,2724$) para a conversão dos valores de matéria orgânica do solo em COS.

Palavras chave: Áreas úmidas costeiras. Matéria orgânica do solo. Walkley Black. Termogravimetria. Reflectância espectral.

EVALUATION OF METHODS FOR ORGANIC CARBON MEASUREMENT IN SEMIARID MANGROVE SOIL

ABSTRACT

Mangroves are tropical ecosystems which have been highlighted by its ability to store great amount of carbon in its soils. However, the methods commonly used for the determination of soil organic carbon (SOC) presents a series of limitations. The SOC is preferable quantified by elementary analyzers, which have high acquisition and maintenance costs. The high costs of these equipments are more significant in the study of mangroves since more than 85% of the areas of mangroves are located in developing countries and, thus, with limited access to the use of elementary analyzers. An alternative for the SOC measurement in mangrove soils are the chemical methods, which uses strong acids and oxidants. However, due to the physical-chemical and mineralogical properties of the mangrove soils, these methods present a series of interference source which decreases the method accuracy. The aim of this study was to evaluate different methods for the SOC quantification in the semiarid mangrove soil. Therefore, soil samples were collected in three mangroves in the state of Ceará under different anthropogenic impact. The samples were characterized by sand content, total nitrogen, total phosphorus, Fe-reactive and Fe-pyrite. The total organic carbon content was measured by elemental analyzer (AE), considered as the standard method. As alternative chemical methods were used a variation of the method based on the organic matter oxidation by potassium dichromate under different conditions: the use of wet or dry samples, with or without external heat source for the oxidation of organic matter, as well as different concentrations of sulfuric acid (3.6 M, 6 M, 9 M and 12 M). Besides the chemical methods were evaluated the use of spectral reflectance and thermogravimetry for SOC accounting. Regarding chemical analysis, the use of dried samples improved the accuracy of the chemical method since the contact with oxygen promoted the oxidation of the reduced compounds which causes interference. Moreover, the use of external heat sources resulted in a higher interference with the chemical method due to increased oxidation of the reduced compounds by dichromate. When comparing the different concentrations of sulfuric acid, the results indicate that under a 6 M concentration the chemical method showed a strong correlation with AE ($r = 0.733$), making possible the use of this method for the quantification of SOC in mangrove samples. Moreover,

the use of the spectral reflectance technique showed weak correlation with AE ($-0.492 < r < 0.252$), precluding the use of this method requiring further meticulous study for the suitability of this method to the determination of SOC in mangrove soil samples. Finally, the results obtained by thermogravimetry presented the strongest correlation with AE ($r = 0.927$), characterized as the best method for the quantification of SOC, since they used a correction factor (0.27) for the conversion of values of soil organic matter in SOC.

Keywords: Walkley Black. Thermogravimetry. Spectral reflectance. Soil organic matter. Coastal wetlands.

3.1 INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento essencial para a vida na Terra sendo encontrado em mais de um milhão de compostos químicos, com valências variando entre -6 e +4, principalmente na forma C (+IV), como dióxido de carbono e carbonato. Nos solos, o carbono pode ser encontrado nas formas inorgânica (carbono inorgânico do solo; CIS) e orgânica (carbono orgânico do solo; COS), sendo a última constituída de uma mistura de compostos orgânicos particulados, substâncias húmicas e carvão. Sendo assim, o carbono total do solo (CTS) se refere à soma de suas frações orgânicas e inorgânicas (NIEDER; BENBI, 2008).

Estudos recentes sobre a dinâmica do carbono em solos ganharam grande visibilidade devido ao relevante papel que possuem para o melhor entendimento dos processos que envolvem o sequestro de C e a emissão de CO₂ para a atmosfera. A razão para o foco especial nos solos reside no fato destes se caracterizarem como o segundo maior reservatório de C do planeta, armazenando aproximadamente 2.334 Gt de C nos três primeiros metros de profundidade, perdendo apenas para os oceanos (38.400 Gt de C armazenado), enquanto a biota terrestre responde por apenas 560 Gt C (STOCKMANN et al., 2013). Deste modo, os solos atuam como um importante controlador das concentrações de gases de efeito estufa (GEEs) na atmosfera e, portanto, das possíveis mudanças climáticas delas decorrentes (LAL, 2004a, 2004b, 2005; STOCKMANN et al., 2013).

Neste sentido, a preocupação com o ciclo global do carbono, as emissões de GEEs e seus possíveis impactos no clima global levaram pesquisadores e agências públicas à busca por políticas que visem a mitigação da concentração de GEEs na atmosfera. Essas políticas objetivam a diminuição na emissão dos GEEs e o estímulo para a proteção e expansão das áreas com alto potencial para o acúmulo de C, especialmente em seus solos (CHMURA, 2011; CHMURA et al., 2003; LAL, 2004a, 2004b, 2005; MCLEOD et al., 2011; NELLEMAN et al., 2009; NEUE et al., 1997; RAUPACH; CANADELL, 2008; STOCKMANN et al., 2013).

Neste contexto, destacam-se os solos de ecossistemas como os manguezais, marismas e outras áreas úmidas costeiras que apresentam as maiores capacidades de acúmulo de C em seus solos (GRIMSDITCH et al., 2012; HOPKINSON; CAI; HU, 2012). Estima-se que estas áreas, apesar de cobrirem apenas uma pequena porção do planeta, armazenam cerca de 50% do carbono orgânico de toda a Terra (BATJES, 1996; GORHAM, 1995; HOPKINSON; CAI; HU, 2012; JOBBÁGY; JACKSON, 2000; LAL, 2004a; MCLEOD et al., 2011;

STOCKMANN et al., 2013). O recente reconhecimento dessas áreas como componentes chave para o sequestro e dinâmica de C levou à concepção do termo "*Blue Carbon Sinks*" o qual faz referência ao carbono armazenado nas diferentes áreas úmidas costeiras (NELLEMANN et al., 2009). O *Blue carbon* engloba o C armazenado na biomassa viva (aérea e subterrânea), biomassa morta (serapilheira e madeira morta) mas, principalmente, nos solos destes ecossistemas (MCLEOD et al., 2011).

Os manguezais, principais áreas úmidas costeiras tropicais (JUNK, 1993; OSBORNE, 2000), cobrem cerca de 1.376.000 ha do território Brasileiro (KATHIRESAN, 2005.; KJERFVE; LACERDA, 1993). Esta área equivale a 10% das florestas de mangue de todo o globo. O Brasil se caracteriza como o país que apresenta a segunda maior área de manguezal do mundo, atrás apenas da Indonésia (4,250,000 ha; KATHIRESAN, 2005; SPALDING; KAINUMA; COLLINS, 2010).

Na grande maioria dos estudos, a determinação do teor de CO é realizada por meio de analisadores elementares automatizados ou métodos químicos, i.e. Walkley & Black (1934), (BATJES, 1996; BERNOUX; VOLKOFF; CERRI, 1997; CHMURA et al., 2003; MORAES et al., 1995; STOCKMANN et al., 2013). Entretanto, características singulares dos solos de áreas úmidas costeiras (i.e., manguezais) podem diminuir a eficácia e a confiabilidade destes métodos na determinação de carbono nestes solos.

O uso de analisadores elementares automatizados que oxidam a matéria orgânica dos solos contabilizando a emissão de CO₂ consiste em método preciso, entretanto, de alto custo e pouco acessível em muitos laboratórios e centros de pesquisa (PANSU; GAUTHEYROU, 2006; WANG; WANG; ZHANG, 2012). O alto custo da aquisição e manutenção dos analisadores elementares é um problema ainda maior nos centros de pesquisa localizados em países em desenvolvimento, os quais abrigam mais de 85% das áreas de manguezal do mundo, i.e. Indonésia; Brasil; Nigéria; Bangladesh, (KATHIRESAN, 2005). Outro problema associado à utilização dos analisadores elementares está relacionado à necessidade de pré-tratamento para a remoção de carbonatos, muitas vezes presentes em solos de áreas úmidas (BYERS; MILLS; STEWART, 1978). A eliminação destas formas inorgânicas pode remover frações importantes da matéria orgânica do solo (BYERS; MILLS; STEWART, 1978; WANG; WANG; ZHANG, 2012) e comprometer a contabilização dos conteúdos de COS.

Como alternativa ao emprego de equipamentos automatizados, são usualmente utilizados os métodos químicos, principalmente aqueles que fazem uso de oxidantes e ácidos fortes, além de fontes externas de calor (WALKLEY; BLACK 1934). Entretanto, a presença

de componentes reduzidos (i.e. Fe^{2+} ; S^{2-} ; Mn^{2+} e Cl^-), de comum ocorrência nos solos hidromórficos de áreas úmidas costeiras podem interferir nos resultados levando a uma contabilização errônea do COS (DE VOS et al., 2007; SHAMSHUDDIN; JAMILAH; OGUNWALE, 1994). Outro inconveniente dos métodos químicos mais convencionais é a geração de resíduo rico em Cr potencialmente tóxico (DE VOS et al., 2007; WANG; WANG; ZHANG, 2012). Além disso, há ainda a necessidade do uso de fatores de correção para que resultados obtidos por métodos químicos possam ser comparados com resultados obtidos por analisadores elementares (DE VOS et al., 2007).

Sob a hipótese de que outros métodos de quantificação podem apresentar resultados equiparáveis aos obtidos por analisadores elementares, objetivou-se avaliar diferentes métodos (químicos, termogravimétricos e espectroscópicos) na quantificação do CO em solos de manguezais com a finalidade de estabelecer alternativas analíticas mais viáveis economicamente, fiéis às singularidades dos solos destas áreas úmidas costeiras e, portanto, que viabilizem os inventários de COS de áreas úmidas tropicais.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Área de Estudo

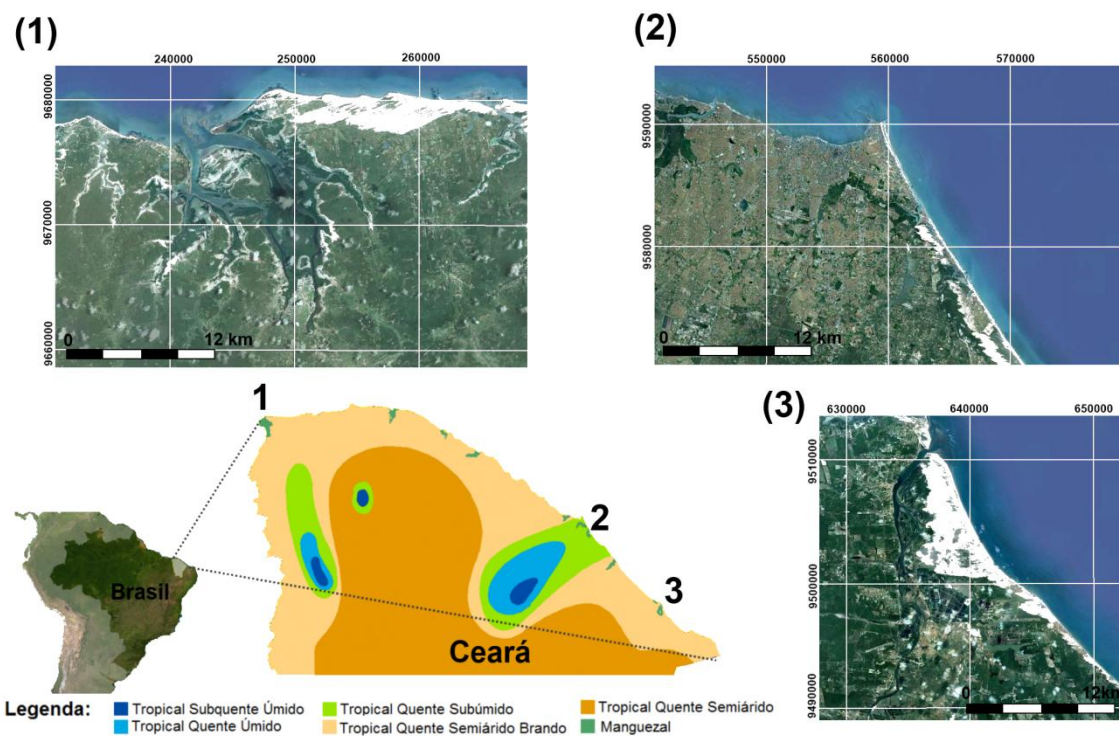
O estado do Ceará, localizado na Região Nordeste do Brasil, ocupa uma área de 148.825,6 km², correspondente a 1,75% da área do país. Quase 90% do estado está sob influência do clima semiárido, caracterizado por pequena variação nas temperaturas médias anuais (de 25 a 29 °C) e por longo um período de estiagem de 5-6 meses (IPECE, 2010; SALES, 2008; SILVA; SOUZA, 2006).

Ao longo dos 573 km de extensão da faixa costeira do estado, cerca de 185 km² são ocupados por florestas de manguezais. Estes estão localizados em 22 estuários, caracterizando a maior área de manguezais da Costa Nordestina Semiárida (MAIA et al., 2006). A região costeira do Ceará é caracterizada pela influência do clima tropical semiárido brando, com baixa descarga fluvial nos estuários e variação pluviométrica marcante, o que acarreta em maior salinidade dos solos e na diminuição do desenvolvimento estrutural dos bosques de mangue (FIGURA 1; MAIA et al., 2006; SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990).

Para o estudo, foram coletadas amostras de solos em três manguezais sob diferentes condições de impacto antrópico e posição na costa cearense: manguezal do Rio Jaguaribe,

localizado no litoral leste do estado (sob forte impacto por efluentes de carcinicultura); manguezal do Rio Cocó, localizado na região metropolitana de Fortaleza (fortemente influenciado pelo lançamento difuso de esgoto doméstico) e manguezal do Rio Timonha, localizado no extremo oeste do estado, considerado como manguezal livre de impactos antrópicos graças a seu isolamento geográfico e à ausência de grandes centros urbanos em seus arredores (FIGURA 1; SILVA; SOUZA, 2006).

Figura 1 - Localização das áreas de coleta e classificação climática da região costeira do Ceará. No detalhe, imagens aéreas dos manguezais estudados e sua posição na costa cearense: (1) Manguezal do rio Timonha; (2) Manguezal do Rio Cocó; (3) Manguezal do rio Jaguaribe



Fonte: IPECE (2010); Modificado pelo Autor

3.2.2 Coleta de amostras

As coletas de solo foram realizadas em bosques de mangue predominantemente vegetados por *Rhizophora spp.* Foram coletadas cinco amostras indeformadas de solo utilizando tubos de PVC (0,05 m de diâmetro e 0,6 m de comprimento) acoplados a um trado

de aço inoxidável. Ainda durante a amostragem, foram medidos os valores do potencial de oxiredução (Eh) e do pH após o equilíbrio dos eletrodos de campo com as amostras. O Eh foi obtido por meio de um eletrodo de platina cujo valor de leitura foi corrigido com a adição do valor do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV), enquanto que as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrões de pH = 4,0 e 7,0.

Após a coleta, os tubos contendo as amostras foram fechados hermeticamente e transportados na posição vertical em caixas térmicas refrigeradas até o laboratório. Cada amostra de solo foi seccionada em intervalos de profundidade de 10 cm (0-10; 10-20; 20-30; 30-40 cm) até 40 cm para a realização das análises, totalizando 60 amostras. Subamostras de solos foram secas em estufa (a 105 °C) e peneiradas (em malha de 2 mm) enquanto outro grupo de subamostras foi mantido congelado para a realização de análises subsequentes.

3.2.3 Caracterização das amostras

Todas as amostras coletadas foram analisadas para a determinação da granulometria, teor de nitrogênio total (NT), fósforo total (PT), ferro reativo (Fe-reativo), ferro pirítico (Fe-pirítico) e grau de piritização (DOP).

O teor de areia foi quantificado por meio do peneiramento de 10g de amostra de solo, pré-tratada com peróxido de hidrogênio para eliminação da matéria orgânica (GEE; BAUDER, 1986), em uma malha de 50 µm.

O teor de nitrogênio total (NT) foi obtido por meio do analisador elementar LECO SE 144-DR, enquanto que o teor de P total (PT) foi extraído após fervura das amostras com ácido nítrico por 3 horas e quantificado colorimetricamente pelo método de azul de molibdênio (PANSU; GAUTHEYROU, 2006).

A quantificação das formas de Fe reativo e pirítico foi realizada nas amostras mantidas sob refrigeração por meio da extração sequencial proposta por Huerta-Díaz e Morse (1990, 1992). Inicialmente, o Fe-reativo foi extraído com solução de HCl 1M, durante agitação por 16 horas, seguido de pré-tratamentos para a remoção do Fe associado aos silicatos e associado à matéria orgânica com a utilização de H₂SO₄ e HF, respectivamente. A extração do Fe-pirítico foi realizada com ácido nítrico concentrado durante agitação por 2 horas.

3.2.3 Quantificação de COS por analisador elementar

Os teores de COS foram quantificados por meio de 3 métodos: químico; espectroscópico e termogravimétrico cujos resultados foram comparados com os obtidos pelo analisador elementar.

Para a determinação em analisador elementar (LECO SE 144-DR) foi realizado o pré-tratamento com ácido clorídrico 6 M das amostras secas para a eliminação das formas de carbono inorgânico (i.e. Carbonatos; BYERS; MILLS; STEWART, 1978; SCHULTE, 1995). Neste estudo, o carbono orgânico determinado pelo analisador elementar (AE) foi utilizado como método padrão na comparação com os métodos alternativos, descritos à seguir.

3.2.4 Quantificação de COS por métodos químicos

Os métodos químicos analisados foram baseados no método proposto por Walkley e Black (1934) no qual o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$; 0,167M), em meio ácido, é utilizado como agente oxidante do carbono orgânico. Para tanto, 0,4 g de amostras foram pesadas em erlenmeyers de 250 ml, adicionados 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ (0,167 M) e 10 ml de H_2SO_4 , resultando em uma concentração de ácido igual a 9 M. Sob essa concentração de ácido, o teor de CO foi analisado sob três condições: amostra seca sem fonte externa de aquecimento (Q9), amostra seca com fonte externa de aquecimento (Q9A; fervura branda a 150-153 °C durante 5 minutos, aproximadamente) e amostra úmida sem fonte externa de aquecimento (Q9U).

Além destas três condições de análise sob a mesma concentração de ácido sulfúrico (Q9; Q9A e Q9U), o teor de COS foi determinado sob diferentes concentrações de ácido sulfúrico, sem a influência de uma fonte externa de calor. O volume de ácido sulfúrico concentrado adicionado às amostras e aos 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ variou de 2,5 a 20 ml para a obtenção de diferentes concentrações do ácido. Foram adicionado 2,5 ml de H_2SO_4 para a concentração 3,6M (Q3,6); 5 ml de H_2SO_4 , para a concentração de 6 M (Q6); e 20 ml de H_2SO_4 para a concentração 12 M (Q12). As diferentes concentrações de ácido visaram separar as frações mais e menos oxidáveis de carbono (MENDONÇA; MATOS, 2005).

Os teores de COS obtidos pelos métodos químicos foram determinados por meio da titulação do excesso de Cr^{6+} (com solução de sulfato ferroso amoniacal em meio ácido), remanescente da etapa de oxidação com dicromato. Para evitar a interferência de Fe e Al foram adicionados 2ml de ácido fosfórico e aproximadamente 0,2 g de NaF antes da titulação (MENDONÇA; MATOS, 2005).

3.2.5 Quantificação de COS por reflectância espectral

A quantificação do COS por meio da técnica de reflectância difusa foi realizada em cada uma das 60 amostras de solo seco usando um espectroradiômetro FieldSpec® 4, Hi-Res, na faixa espectral (λ) de 350 a 2500 nm (visível e infravermelho próximo), com resolução espectral de 1 nm. Para a calibração do equipamento foi utilizada uma placa branca Spectralon com 100% de reflectância. Após a calibração, cada amostra de solo foi submetida a três leituras da resposta espectral, variando-se a posição da amostra por meio de um giro de 120°, sendo a média das três leituras utilizada como a resposta espectral da amostra (Analytical Spectral Device INC). A geometria adotada na obtenção das respostas espectrais consistiu no posicionamento perpendicular e na distância de três centímetros em relação à amostra e fonte luminosa distanciada em torno de 75,5 cm, com ângulo de incidência de 40°. As amostras foram acondicionadas em recipientes circulares de polietileno (2,5 cm de diâmetro) além da capacidade de suporte do recipiente sendo o excesso removido com o uso de espátula para garantir uma superfície lisa. Para a obtenção do modelo utilizado na quantificação do COS, foram realizadas correlações multivariadas entre os valores obtidos pelo AE e os valores de reflectância para cada comprimento de onda da faixa espectral (λ) individualmente, por meio do método PLS (Partial Least Square Regression; BARTHOLOMEUS et al., 2008), excluindo aleatoriamente uma amostra para a validação cruzada (VISCARRA ROSSEL et al., 2006).

3.2.6 Quantificação de COS por termogravimetria

A contabilização do COS pela termogravimetria se baseia na mensuração da perda de massa resultante da oxidação seca da matéria orgânica do solo sob elevadas temperatura, entre 350-800 °C. A perda de massa é proporcional ao conteúdo da matéria orgânica do solo (MOS), sendo necessário o uso de um fator de correção para converter quantidade de MOS em COS (HOWARD; HOWARD, 1990; SCHULTE; HOPKINS, 1996; WRIGHT; WANG; REDDY, 2008). Neste estudo, a determinação do COS foi estabelecida após a combustão da matéria orgânica do solo submetido a uma temperatura de 450 °C durante duas horas (DAVIES, 1974).

3.2.7 Análises estatísticas

Os valores de COS obtidos pelos métodos químicos (Q3,6; Q6; Q9; Q9A; Q9U; Q12) foram comparados entre si por meio de análise de variância, seguido pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). Além disso, todos os valores de COS obtidos pelos métodos alternativos, exceto os valores de obtidos pela reflectância espectral, foram comparados aos valores obtidos pelo AE por meio de análises de regressão linear, baseando-se no coeficiente de Pearson (r). Quanto à reflectância espectral, correlações multivariadas entre os valores de COS obtidos pelo AE e os comprimentos de onda da faixa espectral foram realizadas por meio de PLSR - *Partial Least Square Regression*.

3.3. RESULTADOS

3.3.1 Caracterização geral das amostras

A caracterização físico-química das amostras aponta diferenças marcantes no conjunto de amostras utilizadas.

Os valores de Eh registrados nas amostras variaram entre -151 e +302 mV (valor médio de $+59 \pm 140$ mV ; Tabela 1), caracterizando amostras sob condições anóxicas a óxicas. Da mesma forma, os valores de pH variaram consideravelmente entre as amostras, com valores entre 7,7 e 8,5, (valor médio = $8,0 \pm 0,3$). Quanto à granulometria, os teores de areia variaram de 2,8% a 81,1% com valor médio igual a $42,2 \pm 29,1\%$.

Os valores de carbono orgânico do solo obtidos por meio do analisador elementar (AE) variaram de $14,77 \text{ g kg}^{-1}$ a $58,87 \text{ g kg}^{-1}$ (Tabela 1). Já os valores de PT variaram entre 0,03 e $0,44 \text{ g kg}^{-1}$, com um valor médio igual a $0,20 \pm 0,11 \text{ g kg}^{-1}$ enquanto os valores de NT variaram entre $0,44 \text{ g kg}^{-1}$ e $3,28 \text{ g kg}^{-1}$ (média de todas as amostras igual a $1,41 \pm 0,85 \text{ g kg}^{-1}$).

Os valores de Fe-reativo e Fe-pirítico apresentaram significativa variação no conjunto das 60 amostras analisadas. Os valores de Fe-reativo variaram entre $11,53 \text{ mmol kg}^{-1}$ e $110,52 \text{ mmol kg}^{-1}$, apresentando valor médio de $40,05 \pm 24,49 \text{ mmol kg}^{-1}$. Similarmente, os valores de Fe-pirítico apresentaram considerável variação (de 18,19 a $364,31 \text{ mmol kg}^{-1}$; valor médio = $99,11 \pm 87,91$) dentro do conjunto de amostras.

Tabela 1 - Valores máximos, mínimos e médio de Eh, pH, percentagem de areia, teores de COS pelo AE, NT, PT, Fe-reativo e Fe-pirítico no conjunto de amostras de solos dos manguezais do rio Jaguaribe, Cocó e Timonha.

Variável	n	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão
pH (mV)	12	8,5	7,7	8,0	±0,3
Eh	12	+302	-151	+59	±140
Areia (%)	24	81,10	2,81	42,17	±29,06
Fe-reativo (mmol kg ⁻¹)	60	110,52	11,53	40,05	±24,49
Fe-pirítico (mmol kg ⁻¹)	60	364,31	18,19	99,11	±87,91
COS-AE (g kg ⁻¹)	60	58,87	14,77	36,15	±10,83
PT (g kg ⁻¹)	60	0,44	0,03	0,20	±0,11
NT (g kg ⁻¹)	60	3,28	0,44	1,41	±0,85

AE = carbono orgânico determinado por analisador elementar; NT= nitrogênio total; PT = fósforo total.

3.3.2 Determinação do COS por métodos químicos

Os valores de COS obtidos pelos diferentes métodos químicos variaram de forma significativa (TABELA 2). De modo geral, os valores obtidos pelos métodos químicos aumentaram na medida em que maiores concentrações de ácido sulfúrico foram empregadas. Assim, os menores valores de carbono foram obtidos em Q3,6 (média de todas as amostras: 13,21±6,21 g kg⁻¹), enquanto os maiores foram obtidos pelo uso do método Q12 (média de todas as amostras: 31,93±11,31 g kg⁻¹; TABELA 2).

Ao comparar os valores de COS obtidos sob a mesma concentração de ácido sulfúrico, mas sob diferentes condições de análise (e.g., amostra seca sem fonte externa de calor - Q9; amostra úmida sem fonte externa de calor -Q9U e amostra seca com fonte externa de calor - Q9A), os maiores valores de COS foram obtidos com amostras úmidas sem aquecimento (média de todas as amostras: 27,42±13,71 g kg⁻¹), seguido pelos valores obtidos em Q9 (média de todas as amostras: 26,7±9,49 g kg⁻¹) e Q9A (média de todas as amostras: 17,95±14,34 g kg⁻¹; TABELA 2).

Tabela 2 - Teores de carbono obtidos pelos métodos químicos (Q3,6; Q6; Q9; Q12; Q9U e Q9A), desvio padrão da média do conjunto de amostras utilizadas e resultado da correlação entre os valores obtidos pelo AE e os tratamentos químicos (n = 60). As médias seguidas pela mesma letra não apresentam diferenças estatísticas, de acordo com o teste de Tukey ($\alpha=0,05$)

	AE	Q3.6	Q6	Q9	Q9A	Q9U	Q12
Média (g kg ⁻¹)	35,45 ^A	13,21 ^D	18,44 ^C	26,7 ^B	17,95 ^{CD}	27,42 ^B	31,93 ^{AB}
Desvio Padrão (g kg ⁻¹)	12,11	6,21	8,94	9,49	14,34	13,71	11,41
Mínimo (g kg ⁻¹)	11,11	4,66	4,77	8,97	5,39	10,26	13,01
Máximo (g kg ⁻¹)	62,38	28,76	40,34	49,24	48,00	61,66	67,45
r	1	0,495	0,733	0,485	0,296	0,401	0,582
P	-	1,14x10 ⁻⁵	4,16x10 ⁻¹¹	2,38x10 ⁻⁵	2,56x10 ⁻²	4,82x10 ⁻⁴	2,45x10 ⁻⁷

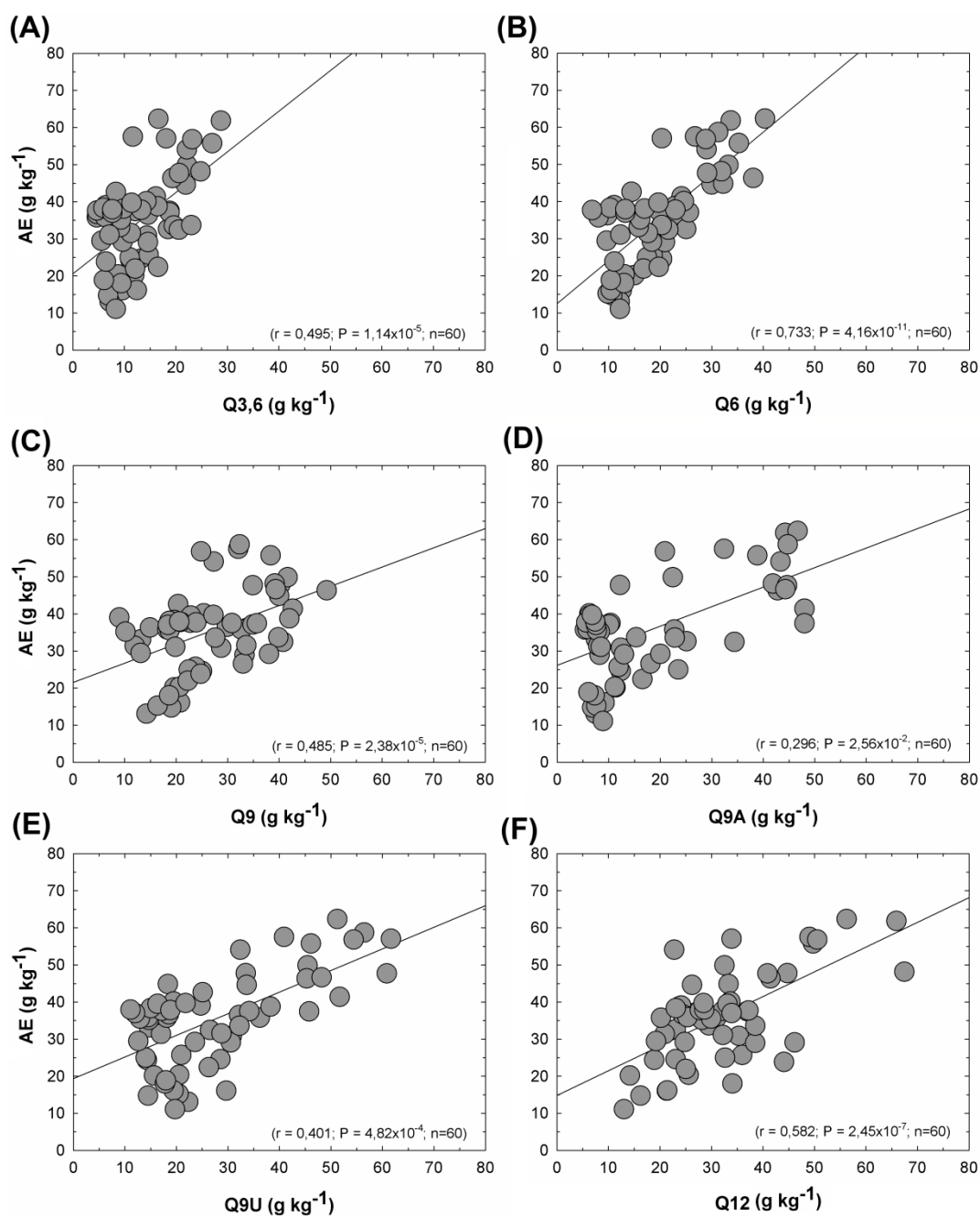
Entretanto, ao correlacionar os valores dos métodos químicos (Q3,6; Q6; Q9; Q9A; Q9U; Q12) e os valores de COS obtidos pelo AE, a correlação mais forte foi entre os valores dos métodos AE e Q6 ($r = 0,733$; $n=60$; $P=4,16 \times 10^{-11}$; FIGURA 2B), enquanto a mais fraca foi obtida entre AE e Q9A ($r = 0,296$; $n=60$; $P=2,56 \times 10^{-2}$; FIGURA 2D; REIMANN et al., 2011). Ao serem confrontadas as correlações entre os valores obtidos nos métodos químicos sob a mesma concentração de ácido e os valores de COS obtidos por AE, observa-se que a correlação mais forte obtida (REIMANN et al., 2011) foi entre os valores determinados pelos métodos AE e Q9 ($r = 0,485$; $n=60$; $P=2,38 \times 10^{-5}$; FIGURA 2C), seguida pela correlação entre os valores determinados pelos métodos AE e Q9U ($r = 0,401$; $n=60$; $P=4,82 \times 10^{-4}$; FIGURA 2E) e AE e Q9A ($r = 0,296$; $n=60$; $P=2,56 \times 10^{-2}$; FIGURA 2D).

3.3.3 Determinação do COS por reflectância espectral

Os coeficientes de correlação (r) obtidos pela análise de PLSR entre os valores de COS obtidos pelo AE e os valores de reflectância obtidos para cada comprimento de onda variaram entre -0,492 e 0,252 (FIGURA 3), entretanto, ambos valores (máximo e mínimo, respectivamente) foram encontrados em regiões com baixa relação sinal/ruído. Ao remover os extremos dos espectros ($\lambda < 500$ nm e $\lambda > 2300$ nm), regiões de elevado ruído e, portanto, de baixa confiabilidade para a utilização no modelo matemático explicativo (AÏCHI et al., 2009; BARTHOLOMEUS et al., 2008; YANG; LI, 2013; ZIMMERMANN; LEIFELD; FUHRER,

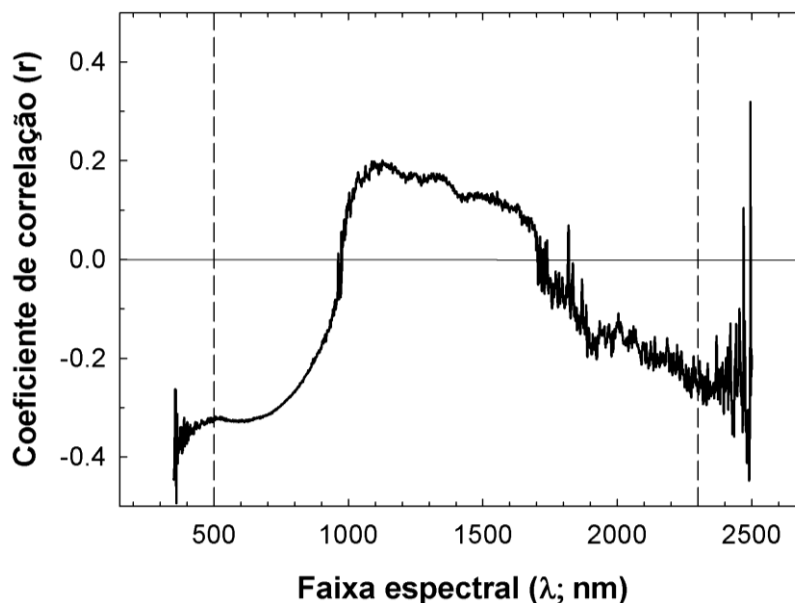
2007), os valores de r variaram entre -0,329 e 0,200 (FIGURA 3). A correlação mais forte ($r = -0,329$) foi encontrada no comprimento de onda de 595nm da faixa espectral.

Figura 2 - Correlação entre AE e (A) Q3,6; (B) Q6; (C) Q9; (D) Q9A; (E) Q9U e (F) Q12



Fonte: o Autor

Figura 3 - Coeficientes de correlação (r), obtido por meio da técnica de PLSR, entre os valores de COS obtido por AE e da reflectância em cada comprimento de onda da faixa espectral. Na figura, pode-se observar os comprimentos de onda excluídos devido à baixa razão sinal:ruído ($\lambda < 500$ nm e $\lambda > 2300$ nm)



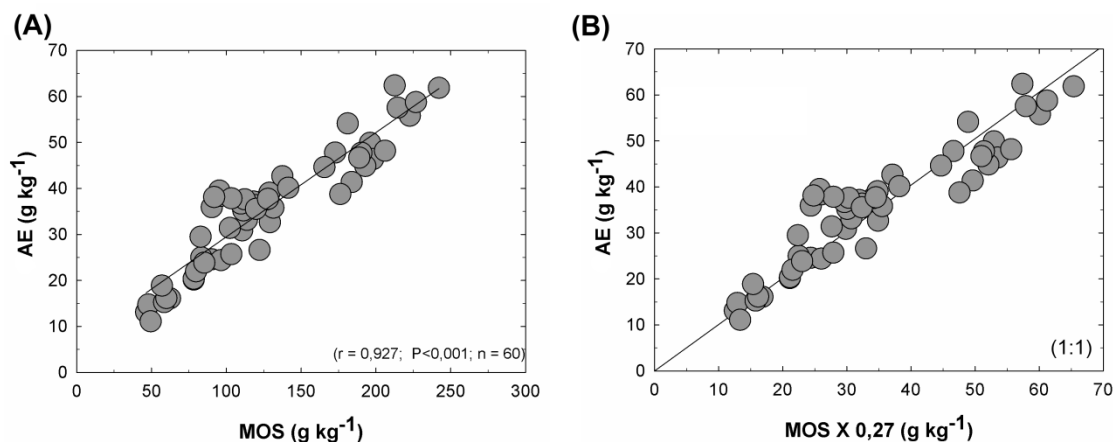
Fonte: o Autor

3.3.4 Determinação do COS pelo método termogravimétrico

Os teores de matéria orgânica do solo (MOS) obtidos pelo método termogravimétrico variaram entre 46,43 e 242,14 g kg⁻¹, com valor médio de 127,18±52,29 g kg⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se forte correlação ($r = 0,927$; $P = 2,894 \times 10^{-24}$; $n = 60$) entre os valores determinados via AE e aqueles de MOS obtidos pelo método termogravimétrico (FIGURA 4A). Baseando-se no coeficiente angular da reta obtida, a partir da correlação entre COS via AE e MOS, foi calculado um fator de conversão ($f = 0,27$) para a transformação dos dados de MOS em COS (FIGURA 4B).

Figura 4 - (A) Correlações obtidas entre os valores de COS determinados via AE e os valores de MOS, obtido pelo método termogravimétrico; (B) correlação entre os valores de AE e COS obtido por termogravimetria (MOS x 0,27)



Fonte: o Autor

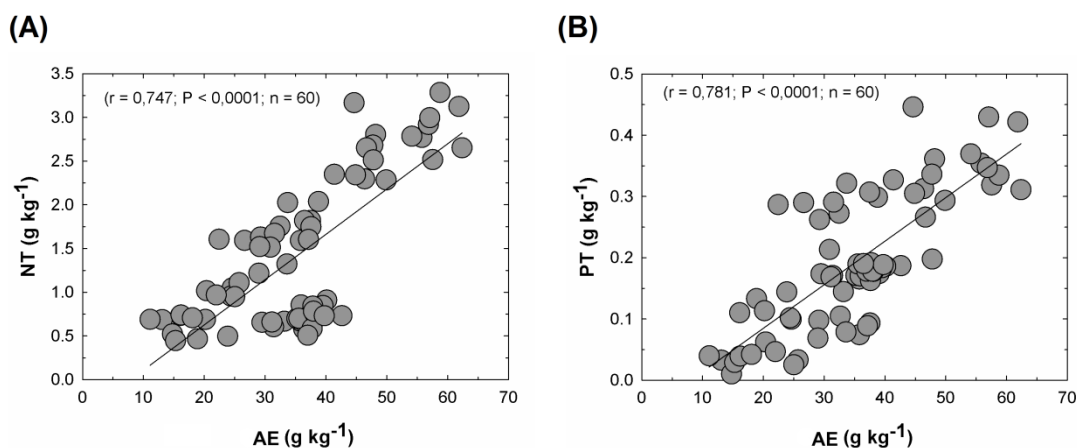
3.4 DISCUSSÃO

3.4.1 Caracterização das amostras

Os valores de COS (AE), NT e PT obtidos neste estudo ressaltam a grande capacidade dos solos de manguezais em acumular carbono e nutrientes (BOSIRE et al., 2008; BOUILLON et al., 2003; DONATO et al., 2011; DUARTE; MIDDELBURG; CARACO, 2005; GONNEEA; PAYTAN; HERRERA-SILVEIRA, 2004; KHAN; SUWA; HAGIHARA, 2006; KRISTENSEN et al., 2008; NELLEMAN et al., 2009). Devido à frequente inundação à qual são submetidos, a respiração microbiana ocorre por vias anaeróbias, principalmente pela redução de compostos de Fe^{3+} e sulfato (ALONGI et al., 2001). As vias metabólicas de redução do Fe e do sulfato apresentam, rendimentos energéticos inferiores à via anaeróbia, equivalente a 14,7 e 13,3% do rendimento energético obtido via metabolismo aeróbio, respectivamente (REDDY; FEIJTEL; PATRICK JR., 1986). De fato, os teores de carbono orgânico obtidos nas amostras de solos de mangue deste estudo são, em média, até 4,5 vezes superiores aos valores de COS encontrados em solos de outros ecossistemas tropicais semiáridos, como a Caatinga (SOUSA et al., 2012); 2,5 vezes superiores aos valores de COS registrados nos solos do Cerrado, o mais extenso bioma brasileiro (BAYER et al., 2006) e ainda 1,4 vezes maior do que teores de COS encontrados nos solos da Floresta Amazônica (KAUFFMAN et al., 1995).

As correlações significativas obtidas entre NT; PT e COS (AE) (FIGURA 5) indicam que estes nutrientes encontram-se, principalmente, em compostos orgânicos, ressaltando ainda mais a importância de estudos sobre a dinâmica do carbono para o entendimento dos processos geoquímicos dos nutrientes nos manguezais.

FIGURA 5 - (A) Correlação entre os valores de COS (AE) e NT e (B) entre AE e PT



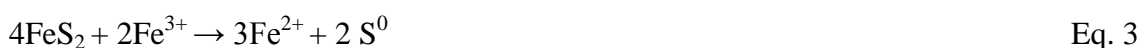
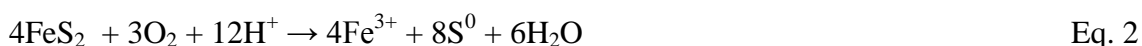
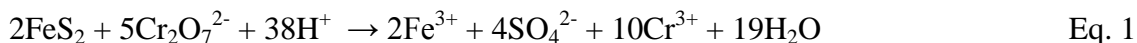
Fonte: o Autor

Em função do predomínio do metabolismo anaeróbico nos solos dos manguezais, com a dominância da redução dos oxi-hidroxidos de Fe e da sulfato redução na decomposição da MOS, estes solos são favoráveis à formação de diferentes sulfetos de ferro, i.e., pirita (FeS_2), mackinawita (FeS) e greigita (Fe_3S_4) (BERNER, 1983, 1970; NÓBREGA et al., 2013; OTERO et al., 2009). Estes compostos podem ter influência direta na determinação do COS por métodos químicos, uma vez que são oxidados na presença do agente oxidante utilizado ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), levando a quantificações errôneas do COS

3.4.2 Determinação do COS por métodos químicos

Os dados de COS obtidos pelo método Q9 apresentaram melhor correlação ($r = 0,485$; FIGURA 2C) com aqueles obtidos pela metodologia estabelecida como padrão (AE), quando comparados com os dados obtidos pelo método Q9U ($r = 0,401$; FIGURA 2E). Estes resultados indicam que a secagem é operação fundamental antes da determinação de CO em solos de áreas úmidas. A melhor eficiência do método em resposta à secagem está, provavelmente, relacionada ao fato de que a quantificação de COS pelos métodos químicos se baseia na titulação do excesso de Cr^{6+} , utilizado como agente oxidante do C. Assim, na

presença de outros compostos reduzidos (i.e. formas reduzidas de Fe e S) há maior consumo de Cr^{6+} resultando na superestimação dos teores de carbono orgânico do solo (EQUAÇÃO 1; ANTONIJEVIĆ; DIMITRIJEVIĆ; JANKOVIĆ, 1993). Nestes casos, o procedimento da secagem antes da realização da análise permite que parte dos compostos reduzidos, sejam oxidados (EQUAÇÕES 2 e 3; BELZILE et al., 1997; FERREIRA et al., 2007a) e, portanto, minimiza o erro dos métodos químicos na quantificação de CO nestes solos.



Contudo, o procedimento de secagem das amostras pode não ser suficiente para a completa oxidação dos compostos reduzidos de Fe e S (dominantemente pirita). De fato, estudos indicam que a secagem de amostras contendo estes compostos pode levar à formação de recobrimentos constituídos dos próprios produtos da oxidação (i.e. oxi-hidróxidos de Fe e S elementar), os quais reduzem de maneira significativa a oxidação da fração pirítica preservando-a nas amostras mesmo após a secagem (BELZILE et al., 1997; MAZUMDAR; GOLDBERG; STRAUSS, 2008).

Os resultados também indicam que a utilização de fonte externa de aquecimento interfere na quantificação de COS pelos métodos químicos. A fraca correlação entre os valores determinados via Q9A e AE ($r = 0,296$; FIGURA 2F), quando comparada à correlação entre os COS obtidos por AE e Q9 ($r = 0,485$; FIGURA 2C) aponta para um provável efeito do aquecimento intensificando a oxidação dos compostos reduzidos presentes. De fato, ANTONIJEVIĆ; DIMITRIJEVIĆ; JANKOVIĆ, (1993) demonstraram que o incremento na temperatura (de 30 para 90°C) pode aumentar em mais de 6 vezes a velocidade da reação de oxidação da pirita na presença de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, resultando em Fe^{3+} , Fe^{2+} e S^0 ou SO_4^{2-} . Devido ao elevado potencial redox da solução de dicromato de potássio (1.130-1.140 mV; LARROQUE; MENDONÇA, 1996) é presumível que a pirita se oxide formando produtos solúveis, i.e. Fe^{3+} e SO_4^{2-} (ANTONIJEVIĆ; DIMITRIJEVIĆ; JANKOVIĆ, 1993).

Por outro lado, o uso de concentrações crescentes de ácido sulfúrico (Q3,6; Q6; Q9; Q12) levou a uma determinação de maiores valores de COS. Este aumento nos valores de COS determinados está relacionado à maior oxidação tanto de CO como dos compostos reduzidos presentes. Operacionalmente, o uso de ácido sulfúrico visa aumentar a atividade de H^+ que, por sua vez, possibilita a oxidação de frações mais refratárias da matéria orgânica e, conseqüentemente, eleva a quantidade de carbono medido pelo método (CHAN; BOWMAN; OATES, 2001). Na oxidação da fração pirítica por $Cr_2O_7^{-2}$, o íon H^+ tem efeito catalítico positivo. Assim, quanto maior a concentração de ácido em solução, maior será a taxa de oxidação da pirita (ANTONIJEVIĆ; DIMITRIJEVIĆ; JANKOVIĆ, 1993; BAILEY; PETERS, 1976). Portanto, em solos com presença de formas reduzidas de Fe e S, o emprego de ácido sulfúrico pode intensificar o processo de oxidação destes compostos, resultando em medições superestimadas de carbono orgânico no solo.

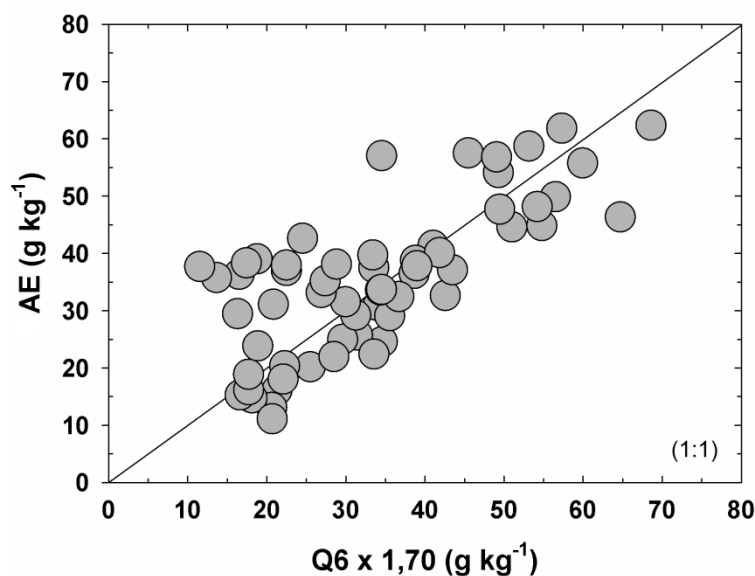
Por outro lado, sob baixas concentrações de ácido sulfúrico (i.e., Q3,6), as menores concentrações de H^+ não parecem ter sido suficientes para permitir a completa oxidação da matéria orgânica, resultando em um baixo coeficiente de correlação com o método padrão (FIGURA 2A).

Dentre os métodos químicos testados, os valores de COS obtidos por Q6 foram os que melhor se correlacionaram com os dados de COS determinados pelo AE ($r = 0,733$ e $P = 4,16 \times 10^{-11}$; TABELA 2), caracterizando uma correlação forte entre os dois métodos (REIMANN et al., 2011). Contrariamente, os valores de COS gerados pelos demais métodos químicos apresentaram correlações com os valores do AE com coeficientes inferiores (FIGURA 3). Cabe ressaltar que as maiores discrepâncias entre valores COS obtidos pelo AE e Q6 foram observadas nas amostras com os menores teores de carbono. Provavelmente em solos com baixas quantidades de CO, a oxidação dos compostos reduzidos de Fe e S se torna mais pronunciada o que diminui a acurácia do método (DE VOS et al., 2007).

Contudo, devido aos teores de CO quantificados pelo método Q6 terem se mostrado inferiores aos obtidos pelo analisador elementar, um fator de correção deve ser empregado. Esta correção garante a completa contabilização do carbono orgânico total, incluindo as frações que não foram prontamente oxidadas (WALKLEY; BLACK, 1934). De forma similar, SLEUTEL et al. (2007) e DE VOS et al. (2007) aplicaram fatores de correção de 1,33 e 1,32, respectivamente, para compensação das frações de C menos oxidáveis em amostras de solos analisadas pelo método Walkley e Black (1934).

No presente estudo, com base no coeficiente angular da correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos (AE e Q6), foi obtido um fator de correção de 1,70 para compensar a oxidação incompleta do COS, resultando na equação $AE = Q6 \times 1,70$ ($r = 0,733$; FIGURA 4). Assim, apesar das limitações apresentadas pelos métodos químicos mais usualmente utilizados, este procedimento analítico parece poder ser indicado para a determinação de conteúdos de CO em solos de áreas úmidas.

Figura 6 - Correlação entre os valores de COS corrigidos determinados pelo Q6 ($Q6 \times 1,70$) e AE



Fonte: o Autor

3.4.3 Quantificação do COS por reflectância espectral

A reflectância espectral é um método baseado no espectro da luz refletida pelo objeto de estudo (no caso, a amostra de solo) que permite a caracterização simultânea dos constituintes do solo com as vantagens de: ser um método não destrutivo e de permitir a observação das características e propriedades do solo *in situ* (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000; VISCARRA ROSSEL et al., 2006); de baixo custo (especialmente quando comparado aos analisadores elementares) e que dispensa a realização de pré-tratamentos nas amostras o que reduz custo, tempo de análise e a produção de resíduos. Alguns autores afirmam que a técnica de reflectância espectral associada às técnicas de estatística

multivariada pode ser mais precisa do que os métodos tradicionalmente utilizados (MCCARTY et al., 2002). Entretanto, para quantificar os atributos do solo (i.e., COS) por meio da reflectância espectral é necessário utilizar técnicas estatísticas sofisticadas que produzam modelos matemáticos utilizados na predição dos valores (GOMEZ; VISCARRA ROSSEL; MCBRATNEY, 2008). Dentre as técnicas de estatística multivariada empregadas na geração destes modelos matemáticos, a PLSR (*Partial Least Square Regression*) é a mais comumente utilizada (AÏCHI et al., 2009; BARTHOLOMEUS et al., 2008; GOMEZ; VISCARRA ROSSEL; MCBRATNEY, 2008; SHEPHERD; WALSH, 2002; VISCARRA ROSSEL et al., 2006).

Apesar das vantagens inerentes ao método, os coeficientes de correlação (r) obtidos pelo PLSR variaram entre -0,492 e 0,252 (FIGURA 3) indicando uma limitação da reflectância espectral na quantificação de CO em solos de manguezais. Para outros tipos de solos, entretanto, outros autores (AÏCHI et al., 2009; BARTHOLOMEUS et al., 2008; SHEPHERD; WALSH, 2002; VISCARRA ROSSEL et al., 2006) encontraram valores de r variando entre 0,76 e 0,91. Os fracos coeficientes de correlação encontrados no presente estudo podem ter sido gerados por interferências (*overlappings*) no espectro refletido causadas por espécies minerais presentes nos solos de manguezais. A forte absorbância que ocorre no comprimento de onda de 550 nm e na faixa entre 750-950 nm é comum quando na presença de minerais ferrosos e férricos oriundos da oxidação dos sulfetos de ferro (i.e. ferridrita; jarosita; schwertmanita; melanterita, etc.; CROWLEY et al., 2003), os quais apresentam sinal de absorção próximo ao daquele característico do COS (aproximadamente 600 nm; BARTHOLOMEUS et al., 2008; GOMEZ; VISCARRA ROSSEL; MCBRATNEY, 2008; VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Este fato pode ter diminuído a eficácia do método. Assim, são necessários estudos mais aprofundados que busquem a adequação deste método por meio de técnicas de pré e/ou pós processamento (i.e., remoção do contínuo e de análises derivativas; CROWLEY et al., 2003) que eliminem as interferências destes grupos minerais.

3.4.4 Quantificação do COS por termogravimetria

Os resultados obtidos evidenciaram uma forte correlação ($r = 0,927$; $P = 2,894 \times 10^{-24}$; $n = 60$) entre os valores de COS determinados pelo método padrão (AE) e os valores de MOS obtidos pelo método termogravimétrico (FIGURA 4). Dentre os métodos avaliados neste

estudo, a termogravimetria foi o método que se apresentou mais adequando para a quantificação do COS.

O melhor desempenho do método termogravimétrico na determinação de COS nos solos estudados, quando comparado aos demais métodos testados, deve-se provavelmente à menor quantidade interferências do método com as características das amostras. Enquanto que os compostos reduzidos (i.e., pirita) se apresentam como uma importante fonte de interferência na determinação do COS pelos métodos químicos, na análise termogravimétrica a temperatura utilizada neste estudo (450 °C) não é suficiente para causar perda de massa em função da oxidação da pirita, que ocorre a partir dos 490 °C (ALMEIDA; GIANNETTI, 2002)

Na termogravimetria, uma vez que a perda de massa da amostra é proporcional ao conteúdo da matéria orgânica presente (no caso, MOS), é necessária a obtenção de fator de correção específico (f) para converter quantidade de MOS em COS (CRAFT; SENECA; BROOME, 1991; HOWARD; HOWARD, 1990; SCHULTE; HOPKINS, 1996; WRIGHT; WANG; REDDY, 2008). Normalmente, os valores de f variam entre 0,25 e 0,69 (CRAFT; SENECA; BROOME, 1991; MORRIS; WHITING, 1986; WRIGHT; WANG; REDDY, 2008) e, frequentemente, para estudos de em solos é utilizado o fator de conversão $f = 0,58$ (BYERS; MILLS; STEWART, 1978; SCHULTE; HOPKINS, 1996; SCHULTE; KAUFMANN; PETER, 1991). Entretanto, os resultados deste estudo apontam que, para solos de manguezais, a relação COS (obtido via AE):MOS (obtida via termogravimetria) é de 0,27 (FIGURA 4).

A menor relação COS:MOS encontrada nos solos estudados pode estar relacionada a dois fatores. Primeiramente à perda de carbono orgânico por ocasião do pré-tratamento para a remoção de C inorgânico (i.e., carbonatos) para a determinação do COS via analisador elementar (ROBERTS; PALACAS; FROST, 1973; WANG; WANG; ZHANG, 2012). Outra razão estaria relacionada à própria característica da matéria orgânica dos solos de manguezal. Neste caso, as condições de hidromorfismo desses solos e da própria vegetação de mangue permitiriam o acúmulo de uma matéria orgânica de menor relação COS:MOS (CONNOR; CHMURA; BEECHER, 2001).

Outro fator que poderia ser considerado está relacionado à perda de frações minerais do solo, perda de água estrutural das argilas e oxidação dos carbonatos durante a análise termogravimétrica. Na faixa de temperatura entre 500-1000 °C ocorre a desidroxilação (perda de OH⁻ da estrutura cristalina) de alguns argilominerais (i.e., caulinita; smectita), enquanto que o carbonato é oxidado a partir de temperaturas de 860°C (SLEUTEL et al., 2007). Neste

estudo, entretanto, a temperatura utilizada (450 °C) não deveria acarretar na oxidação do carbono inorgânico nem na desidroxilação da maioria dos minerais de argila (HOWARD; HOWARD, 1990; SLEUTEL et al., 2007; WRIGHT; WANG; REDDY, 2008), podendo haver, apenas, uma perda de massa relacionada à perda da água adsorvida ou retida no espaço entre camadas dos filossilicatos (SLEUTEL et al., 2007)

3.5 CONCLUSÕES

Tendo em vista que grande parte dos manguezais estão localizados em países tropicais em desenvolvimento, é necessário o aprimoramento de técnicas alternativas, confiáveis e de baixo custo para a quantificar o COS sem a utilização dos analisadores elementares nem sempre disponíveis nestes países.

O presente estudo mostra que dentre as variações do método Walkley & Black, a determinação de COS em amostras secas e sob uma concentração de ácido sulfúrico de 6M apresenta melhor acurácia. Entretanto, a presença de compostos reduzidos, comuns nos solos destes ecossistemas, são fontes importantes de erros e, portanto responsáveis pela redução da eficácia do método na análise destes solos.

Quanto à utilização da reflectância espectral, são necessários novos estudos que visem a otimização da técnica, por meio de técnicas de pré e pós-processamento dos dados do espectro, uma vez que os resultados obtidos com os tratamento de dados mais usuais não apresentaram boa correlação com o método padrão.

Os resultados evidenciam que a termogravimetria se constitui no método alternativo mais acurado para a determinação de CO em solos de manguezais, desde que seja utilizado um fator de correção adequado para a conversão dos valores de matéria orgânica do solo em COS.

REFERÊNCIAS

AÏCHI, H. et al. Regional predictions of soil organic carbon content from spectral reflectance measurements. **Biosystems Engineering**, v. 104, n. 3, p. 442-446, 2009.

ALMEIDA, C. M. V. B.; GIANNETTI, B. F. Comparative study of electrochemical and thermal oxidation of pyrite. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 2, p. 111-118, 2002.

ALONGI, D. et al. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**, v. 179, n. 1-2, p. 85-103, 2001.

ANTONIJEVIĆ, M. M.; DIMITRIJEVIĆ, M.; JANKOVIĆ, Z. Investigation of pyrite oxidation by potassium dichromate. **Hydrometallurgy**, v. 32, n. 1, p. 61-72, 1993.

ARAÚJO JR., J. M. C. et al. Selective geochemistry of iron in mangrove soils in a semiarid tropical climate: effects of the burrowing activity of the crabs *Ucides cordatus* and *Uca maracoani*. **Geo-Marine Letters**, v. 32, n. 4, p. 289-300, 2012.

BAILEY, L. K.; PETERS, E. Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 15, n. 4, p. 333-344, 1976.

BARTHOLOMEUS, H. M. et al. Spectral reflectance based indices for soil organic carbon quantification. **Geoderma**, v. 145, n. 1-2, p. 28-36, 2008.

BATJES, N. H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. **European Journal of Soil Science**, v. 47, n. June, p. 151-163, 1996.

BAYER, C. et al. Carbon sequestration in two Brazilian Cerrado soils under no-till. **Soil and Tillage Research**, v. 86, n. 2, p. 237-245, 2006.

BELZILE, N. et al. Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment. **Science of The Total Environment**, v. 196, n. 2, p. 177-186, 1997.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: An update **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 4, p. 605-615, 1984.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**, v. 268, n. 1, p. 1-23, 1970.

BERNOUX, M.; VOLKOFF, B.; CERRI, C. C. Brazil's Soil Carbon Stocks. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 3, p. 888-896, 2002.

BOSIRE, J. O. et al. Functionality of restored mangroves: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 251-259, 2008.

BOUILLON, Steven et al. Sources of organic carbon in mangrove sediments: variability and possible ecological implications. **Hydrobiologia**, v. 495, n. 1-3, p. 33-39, 2003.

BYERS, S. C.; MILLS, E. L.; STEWART, P. L. A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. **Hydrobiologia**, v. 58, n. 1, p. 43-47, 1978.

CHAN, K. Y.; BOWMAN, A.; OATES, A. Oxidizable organic carbon fractions and soil quality changes in an Oxic Paleustalf under different pasture leys. **Soil Science**, v. 166, n. 1, p. 61-67, 2001.

CHEN, G. C.; TAM, N. F. Y.; YE, Y. Summer fluxes of atmospheric greenhouse gases N₂O, CH₄ and CO₂ from mangrove soil in South China. **The Science of the total environment**, v. 408, n. 13, p. 2761-7, 1 jun. 2010.

CHMURA, Gail L. et al. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. **Global biogeochemical cycles**, v. 17, n. 4, 2003.

CHMURA, G. L. What do we need to assess the sustainability of the tidal salt marsh carbon sink? **Ocean & Coastal Management**, p. 1-7, 2011.

CONNOR, R. F.; CHMURA, G. L.; BEECHER, C. B. Carbon accumulation in bay of fundy salt marshes: Implications for restoration of reclaimed marshes. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 15, n. 4, p. 943-954, 2001.

CRAFT, C. B.; SENECA, E. D.; BROOME, S. W. Loss on Ignition and Kjeldahl Digestion for Estimating Organic Carbon and Total Nitrogen in Estuarine Marsh Soils : Calibration with Dry Combustion. **Estuaries**, v. 14, n. 2, p. 175-179, 1991.

CROWLEY, J. K. et al. Fe-hydroxide , and Fe-sulphate-hydrate minerals associated with sulphide-bearing mine wastes. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 3, p. 219-228, 2003.

DAVIES, B. E. Loss on ignition as an estimate of soil organic matter.pdf. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 38, p. 150-151, 1974.

DE VOS, B. et al. Walkley-Black analysis of forest soil organic carbon: recovery, limitations and uncertainty. **Soil Use and Management**, v. 23, n. 3, p. 221-229, 2007.

DONATO, D. C. et al. Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 5, p. 293-297, 2011.

DUARTE, C. M.; MIDDELBURG, J. J.; CARACO, N. Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle. **Biogeosciences**, v. 2, p. 1-8, 2005.

ESRL/NOAA (EARTH SYSTEMS RESEARCH LABORATORY/NATIONAL; ADMINISTRATION), O. AND A. **CO2 now**. Disponível em: <<http://co2now.org/>>. Acesso em: 01 jun. 2013.

FERREIRA, T. O. et al. Redox Processes in Mangrove Soils under in Relation to Different Environmental Conditions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 71, n. 2, p. 484, 2007.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. **Methods of soil analysis: Part 1—Physical and mineralogical methods**, n. methodsofsoilan1, p. 383-411, 1986.

GOMEZ, C.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; MCBRATNEY, A. B. Soil organic carbon prediction by hyperspectral remote sensing and field vis-NIR spectroscopy: An Australian case study. **Geoderma**, v. 146, n. 3-4, p. 403-411, 2008.

GONNEEA, M. E.; PAYTAN, A.; HERRERA-SILVEIRA, J. A. Tracing organic matter sources and carbon burial in mangrove sediments over the past 160 years. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 61, n. 2, p. 211-227, out. 2004.

GORHAM, E. The biogeochemistry of northern peatlands and its possible response to global warming. In: WOODWELL, G. M.; MACKENZIE, F. T. (Eds.). **Biotic Feedback in the Global Climate System: will warning feed warning?** New York: Oxford University Press, 1995. p. 169-186.

GRIMSDITCH, G. et al. The blue carbon special edition – Introduction and overview. **Ocean & Coastal Management**, v. 1, p. 1-4, maio. 2012.

HOPKINSON, C. S.; CAI, W.-J.; HU, X. Carbon sequestration in wetland dominated coastal systems—a global sink of rapidly diminishing magnitude. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 4, n. 2, p. 186-194, maio. 2012.

HOUGHTON, J. T. et al. **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. Cambridge University Press, 2001. p. 944

HOWARD, P. J. A.; HOWARD, D. M. Use of organic carbon and loss-on-ignition to estimate soil organic matter in different soil types and horizons. p. 306-310, 1990.

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J. W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. **Marine Chemistry**, v. 29, p. 119-144, 1990.

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J. W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 7, p. 2681-2702, 1992.

IPECE. **Caracterização Territorial - Características geográficas, Recursos Naturais e Meio ambiente**. Fortaleza, Ceará, Brasil: IPECE, 2010. p. 23

JOBÁGY, Esteban G.; JACKSON, Robert B. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation. **Ecological applications**, v. 10, n. 2, p. 423-436, 2000.

JUNK, W. J. Wetlands of tropical south america. In: **Wetlands of the world: Inventory, ecology and management Volume I**. Springer, 1993. p. 679-739.

KATHIRESAN, K. Distribution of mangroves. **UNU-INWEH-UNESCO**, 2005.

KAUFFMAN, J. B. et al. Fire in the Brazilian Amazon: 1. Biomass, nutrient pools, and losses in slashed primary forests. **Oecologia**, v. 104, n. 4, p. 397-408, dez. 1995.

KHAN, M. N. I.; SUWA, R.; HAGIHARA, A. Carbon and nitrogen pools in a mangrove stand of *Kandelia obovata* (S., L.) Yong: vertical distribution in the soil-vegetation system. **Wetlands Ecology and Management**, v. 15, n. 2, p. 141-153, 2006.

KJERFVE, B.; LACERDA, L. D. DE. Mangroves of Brazil. In: LACERDA, L. D. DE (Ed.). **Conservation and Sustainable utilization of mangrove forests in Latin America and Africa Regions - Part I**. Okinawa: ITTO/ISME, 1993. v. 90p. 245-272.

KRISTENSEN, E. et al. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 201-219, 2008.

LAL, R. Forest soils and carbon sequestration. **Forest Ecology and Management**, v. 220, n. 1-3, p. 242-258, 2005.

LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. **Science**, v. 304, n. 5677, p. 1623-7, 2004a.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, v. 123, n. 1-2, p. 1-22, 2004b.

LARROQUE, R. DOS S.; MENDONÇA, E. D. S. Adaptação na metodologia de Determinação de Carbono Orgânico do solo. **Revista Ceres**, v. 43, n. 249, p. 646-653, 1996.

MADEIRA NETTO, J. DA S.; BAPTISTA, G. M. DE M. **Reflectância espectral de solos**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2000. p. 55

MAIA, L. P. et al. **Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil**. Fortaleza, Ceará, Brasil: SEMACE, 2006. p. 55

MAZUMDAR, A.; GOLDBERG, T.; STRAUSS, H. Abiotic oxidation of pyrite by Fe(III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments. **Chemical Geology**, v. 253, n. 1-2, p. 30-37, 2008.

MCCARTY, G. W. et al. Mid-Infrared and Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for Soil Carbon Measurement. **Screening**, v. 66, n. 18, p. 640-646, 2002.

MCLEOD, E. et al. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, n. 10, p. 552-560, 2011.

MENDONÇA, E. DE S.; MATOS, E. DA S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. UFV, 2005. p. 81

MORAES, J. L. et al. SOIL CARBON STOCKS OF THE BRAZILIAN AMAZON BASIN. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, p. 244-247, 1995.

MORRIS, J. T.; WHITING, G. J. Emission of Gaseous Carbon Dioxide from Salt-Marsh Sediments and Its Relation to Other Carbon Losses. **Estuaries**, v. 9, n. 1, p. 9-19, 1986.

NELLEMAN, C. et al. **Blue carbon. A rapid Response Assessment** United Nation Environment Programme. GRID-Arendal, 2009.

NEUE, H. U. et al. Carbon in tropical wetlands. **Geoderma**, v. 79, p. 163-185, 1997.

NIEDER, R.; BENBI, D. K. Carbon and Nitrogen Pools in Terrestrial Ecosystems. **Carbon and Nitrogen in the Terrestrial Environment**, p. 5-43, 2008.

NÓBREGA, G. N. et al. Iron and sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil) in relation to seasonal changes and shrimp farming effluents. **Environmental monitoring and assessment**, 2013.

OSBORNE, P. L. **Tropical ecosystems and ecological concepts**. Cambridge University Press, 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, n. 3-4, p. 318-335, 2009.

PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. **Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods**. Springer, 2006.

RAUPACH, M. R.; CANADELL, J. G. Observing a vulnerable carbon cycle. **The Continental-Scale Greenhouse Gas Balance of Europe**, p. 5-32, 2008.

REDDY, K. R.; FEIJTEL, T. C.; PATRICK JR., W. H. Effect of soil redox conditions on microbial oxidation of organic matter. In: CHEN, Y.; AVNIMELECH, Y. (Eds.). **The role of organic matter in modern agriculture**. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. p. 117-156.

REIMANN, C. et al. **Statistical data analysis explained: applied environmental statistics with R**. Wiley, 2011.

ROBERTS, A. A.; PALACAS, J. G.; FROST, I. C. Determination of organic carbon in modern carbonate sediments. **Journal of Sedimentary Research**, v. 43, n. 4, 1973.

SALES, J. C. DE. **Caracterização climática e comparação de métodos de estimativa de evapotranspiração de referência para regiões do estado do Ceará**. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2008.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. et al. Variability of Mangrove Ecosystems Along the Brazilian Coast. **Estuaries**, v. 13, n. 2, p. 204-218, 1990.

SCHULTE, E. E. Recommended soil organic matter tests. **Recommended soil testing procedures for the northeastern United States**. **Northeast Regional Bull**, v. 493, p. 47-56, 1995.

SCHULTE, E. E.; HOPKINS, B. G. Estimation of soil organic matter by weight loss-on-ignition. **Soil organic matter: Analysis and interpretation**, n. soilorganicmatt, p. 21-31, 1996.

SCHULTE, E. E.; KAUFMANN, C.; PETER, J. B. The influence of sample size and heating time on soil weight loss on ignition. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, v. 22, n. 1-2, p. 159-168, 1991.

SHAMSHUDDIN, J.; JAMILAH, I.; OGUNWALE, J. A. Organic Carbon Determination in Acid Sulphate Soils. **Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science**, v. 17, n. 3, p. 197-200, 1994.

SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G. Development of Reflectance Spectral Libraries for Characterization of Soil Properties. **Soil Science Society of America Journal**, p. 988-998, 2002.

SILVA, E. V. DA; SOUZA, M. M. DE A. Principais formas de uso e ocupação dos manguezais do Estado do Ceará. **Caderno de Cultura e Ciência**, v. 1, p. 12-20, 2006.

SLEUTEL, S. et al. Quantification of Organic Carbon in Soils: A Comparison of Methodologies and Assessment of the Carbon Content of Organic Matter. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 38, n. 19-20, p. 2647-2657, nov. 2007.

SOUSA, F. P. et al. Carbon and nitrogen in degraded Brazilian semi-arid soils undergoing desertification. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 148, p. 11-21, fev. 2012.

SPALDING, M. D.; KAINUMA, M.; COLLINS, L. **World Atlas of mangroves**. London, UK: Earthscan, 2010.

STOCKMANN, U. et al. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 164, p. 80-99, 2013.

SZAKÁCS, G. G. J. et al. Assessing soil carbon stocks under pastures through orbital remote sensing. **Scientia Agricola**, v. 68, n. 5, p. 574-581, 2011.

VISCARRA ROSSEL, R. A. et al. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, v. 131, n. 1-2, p. 59-75, mar. 2006.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the degtijareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **SOIL SCIENCE**, v. 37, p. 29-38, 1934.

WANG, X.; WANG, J.; ZHANG, J. Comparisons of three methods for organic and inorganic carbon in calcareous soils of northwestern China. **PloS one**, v. 7, n. 8, p. e44334, jan. 2012.

WRIGHT, A. L.; WANG, Y.; REDDY, K. R. Loss-on-Ignition Method to Assess Soil Organic Carbon in Calcareous Everglades Wetlands. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 39, p. 3074-3083, 2008.

YANG, H.; LI, J. Predictions of soil organic carbon using laboratory-based hyperspectral data in the northern Tianshan mountains, China. **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, n. 5, p. 3897-908, maio. 2013.

ZIMMERMANN, M.; LEIFELD, J.; FUHRER, J. Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 1, p. 224-231, jan. 2007.

EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA (CO₂ E CH₄) EM MANGUEZAIS DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO (CEARÁ)

RESUMO

Os manguezais são áreas úmidas costeiras reconhecidas pelo seu papel no sequestro de carbono atmosférico. Entretanto, estas áreas também representam uma importante fonte de gases de efeito estufa para a atmosfera. Este trabalho teve por objetivo avaliar a emissão de gases de efeito estufa (CO₂ e CH₄) em manguezais do semiárido brasileiro, no estado do Ceará. Para tanto, foram coletadas amostras de solo e de ar em 3 manguezais (manguezais dos Rios Timonha; Cocó e Jaguaribe). Foram determinados os valores de pH, Eh; carbono orgânico total (COT); nitrogênio total (NT); fósforo total (PT); ferro pirítico e reativo; grau de piritização (DOP); carbono orgânico dissolvido (COD) e estoque de carbono (EC). Além disso, foram quantificados os fluxos médios de CO₂ e CH₄ correlacionando os valores de fluxo com os atributos do solo. O elevado conteúdo de COT nos solos dos manguezais estudados (média das três áreas 36,15±10,83 g kg⁻¹) reforçam o papel destes ambientes como sumidouros de carbono, armazenando mais carbono que outros biomas brasileiros (i.e., Caatinga; Cerrado e Floresta Amazônica). Além disso, as correlações obtidas entre NT e PT *versus* COT reforçam a importância do estudo da geoquímica do C para o entendimento da dinâmica dos nutrientes nestes ambientes. Os valores de emissão de CO₂ variaram entre 16,4±3,7 e 44,4±2,2 mg m⁻² h⁻¹. A maior emissão de CO₂, registrada no manguezal do Rio Timonha, está possivelmente associada ao maior estoque de carbono desta área, juntamente com a maior concentração de COD e o menor DOP. Em média, as emissões de CO₂ em solos de mangue corresponde a apenas 2% da emissão causada pela agricultura. As concentrações de CH₄ estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado e, portanto, o fluxo médio de metano não pode ser quantificado. O baixo fluxo de metano está relacionado à abundância de aceptores de elétrons mais energéticos que impedem a metanogênese e à presença de microrganismos metanotróficos, que oxidam o CH₄ no solo antes de alcançar a atmosfera

Palavras chaves: dióxido de carbono; metano; *blue carbon*; mangue; respiração do solo; metanogênese

**GREENHOUSE GASES (CO₂ AND CH₄) EMISSIONS FROM SEMIARID
MANGROVES SOILS(CEARÁ, BRAZIL)**

ABSTRACT

Mangroves are coastal wetlands recognized for their role in sequestering atmospheric carbon. However, these coastal wetlands are also an important source of greenhouse gases into the atmosphere. This study aimed to evaluate the emission of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) in mangroves of the Brazilian semiarid. Therefore, soil and air samples were collected in 3 mangroves (located at the rivers Timonha; Cocó and Jaguaribe) at the Brazilian semiarid coast (Ceará state). Were determined the values of pH, Eh, total organic carbon (COT); total nitrogen (NT); total phosphorus (PT); pyritic and reactive iron; degree of pyritization (DOP); dissolved organic carbon (COD) and carbon stock (EC). In addition, were quantified the average flow of CO₂ and CH₄ correlating with soil attributes. The high content of COT in the studied mangrove soils (average $36.15 \pm 10.83 \text{ g kg}^{-1}$) reinforces the role of these environments as carbon sinks, storing more carbon than other Brazilian biomes (i.e., Caatinga, Cerrado and Amazon Rainforest). Furthermore, the correlations between NT and PT versus COT reinforce the importance the study of the carbon geochemistry to the understanding the nutrients dynamics in these environments. The emission of CO₂ ranged between 16.4 ± 3.7 and $44.4 \pm 2.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. The highest CO₂ emissions recorded in River mangrove Timonha (mean $44.4 \pm 2.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), is possibly associated to the highest carbon stock, and to the highest concentration of COD and lower DOP. The CO₂ from mangrove soil respiration correspond only to 2% of the soil respiration in cultivated soils. The CH₄ concentrations were below the detection limit of the used equipment ($50 \text{ ppm} < \text{D. L.} < 200 \text{ ppm}$) and, thus, the average flow of methane cannot be quantified. The low methane flux is related to the abundance of more energetic electron acceptors which prevent the methanogenesis. Additionally, the presence of methanotrophic microorganisms which oxidize CH₄ ground before reaching the atmosphere results in a low CH₄ emission to the atmosphere.

Keywords: Carbon dioxide; methane; blue carbon; soil respiration; methanogenesis

4.1 INTRODUÇÃO

As emissões de dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) oriundos das áreas úmidas costeiras, dentre elas os manguezais, são importantes fontes de gases de efeito estufa (GEEs) para a atmosfera e podem contribuir para as mudanças climáticas globais (BARNES et al., 2006; KRISTENSEN; FLINDT; et al., 2008; PURVAJA; RAMESH, 2001). De fato, estas áreas costeiras são reconhecidas como as áreas marinhas que mais contribuem para a emissão de GEEs (ALLEN et al., 2007; CHEN; TAM; YE, 2012). Por outro lado, as áreas úmidas costeiras se caracterizam como ambientes importantes no sequestro de CO₂ (CHMURA, 2011; GRIMSDITCH et al., 2012; NELLEMANN et al., 2009)

Os manguezais são ecossistemas costeiros tropicais e subtropicais que se caracterizam por sua elevada produtividade primária (KOMIYAMA; ONG; POUNGPARN, 2008) e por sua capacidade de armazenamento de uma grande quantidade de carbono orgânico em seus solos (DONATO et al., 2011; NELLEMANN et al., 2009). Nestes ambientes, por ocasião da frequente saturação do solo com água salgada, a decomposição da matéria orgânica ocorre por meio de outros aceptores finais de elétrons (metabolismo anaeróbio) em uma cadeia de rendimento energético decrescente (e.g., NO₃⁻ → oxi-hidróxidos de Mn → oxi-hidróxidos de Fe → SO₄²⁻ → CO₂) substituindo o metabolismo microbiano aeróbio (ALONGI et al., 2001; NEUE et al., 1997).

Uma vez que as vias de metabolismo anaeróbio, principalmente a redução dos oxi-hidróxidos de Fe; do sulfato e metanogênese, apresentam rendimentos energéticos menor que o aeróbio (HOWARTH, 1984; REDDY; FEIJTEL; PATRICK JR., 1986) ocorre o acúmulo de matéria orgânica no solos destes ambientes por um processo denominado paludização (BOCKHEIM; GENNADIYEV, 2000, 2009). Este menor rendimento energético do metabolismo anaeróbio é acompanhado por uma diminuição da emissão de CO₂ à atmosfera (YU; FAULKNER; PATRICK, 2006). Devido à grande capacidade de acúmulo de carbono nos solos de manguezais, estes ambientes têm ganhado reconhecimento no seu papel no sequestro de CO₂ atmosférico, sendo denominado como áreas de acúmulo de *Blue Carbon* (DUARTE; MIDDELBURG; CARACO, 2005; MCLEOD et al., 2011; NELLEMANN et al., 2009).

A produção dos GEEs nos solos dos manguezais se refere, principalmente, à atividade microbiológica durante a degradação da matéria orgânica e à respiração radicular (CHEN; TAM; YE, 2012; LOVELOCK; RUESS; FELLER, 2011). Fluxos de CO₂ são gerados à

atmosfera quando os microrganismos utilizam O_2 ; NO_3^- ; Mn^{4+} ; Fe^{3+} ; SO_4^{2-} como aceptores finais de elétrons em seu metabolismo. A metanogênese, por outro lado, ocorre em áreas alagadas na ausência destes aceptores por meio do metabolismo microbiano do CO_2 ou de outros compostos metálicos sob condições de extrema anóxia ($Eh < -150$ mV; CHEN; TAM; YE, 2010; KRISTENSEN et al., 2008; YU; FAULKNER; PATRICK, 2006). Uma vez que a produção dos GEEs nos solos é realizada por meio de processos microbiológicos, diversos fatores edáficos e climáticos podem afetar a emissão de GEEs para atmosfera, como por exemplo o potencial redox; teor de carbono no solo; salinidade; temperatura, etc. (CHEN; TAM; YE, 2010, 2012; CHEN et al., 2011; LIVESLEY; ANDRUSIAK, 2012).

Assim, por meio deste trabalho, objetivou-se avaliar a emissão de CO_2 e CH_4 em manguezais do semiárido cearense visando um melhor entendimento do papel destas áreas ameaçadas na emissão e sequestro desses gases de efeito estufa.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Caracterização da área de Estudo

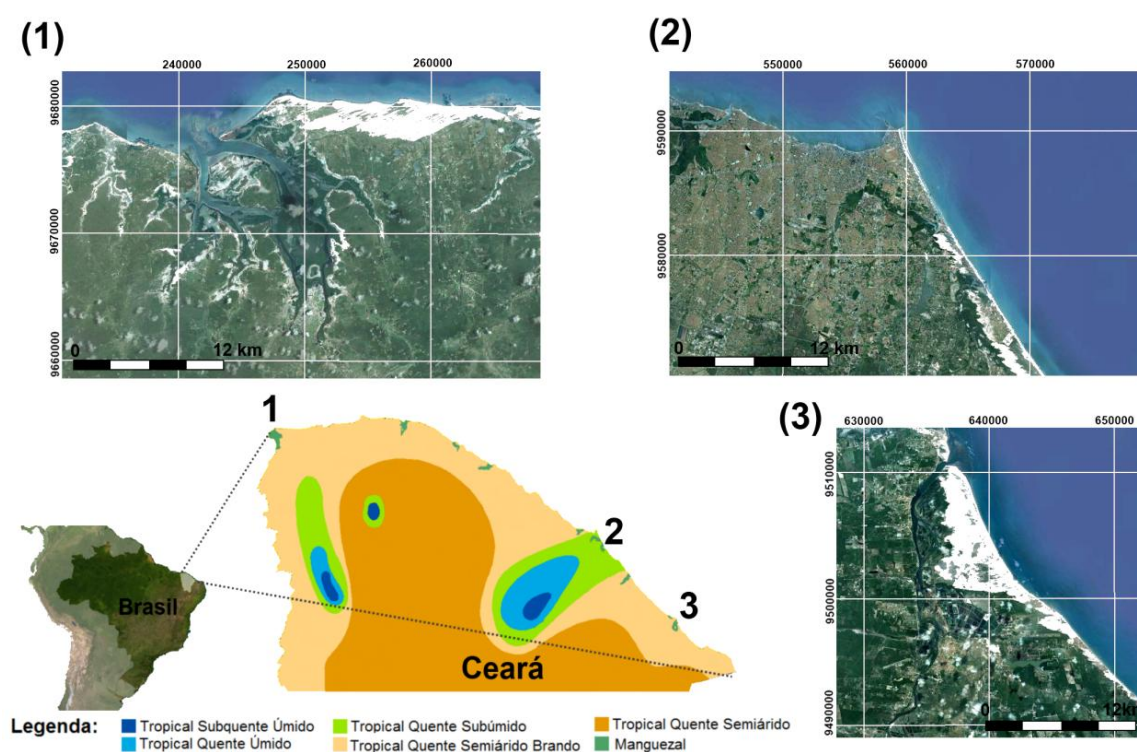
O estado do Ceará, localizado na Região Nordeste do Brasil, ocupa uma área de 148.825,6 km², correspondente a 1,75% da área do Brasil. Quase 90% do estado está inserido sob o clima semiárido, com um período de estiagem característico de 5-6 meses e com uma pequena variação na temperatura média anual (de 25 a 29 °C; IPECE, 2010; SALES, 2008; SILVA; SOUZA, 2006).

Devido à grande extensão da região costeira (573 km), o estado do Ceará apresenta a maior área de manguezais da Costa Nordestina Semiárida (cerca de 185 km²) localizados em 22 estuários (MAIA et al., 2006). A região costeira do Ceará é caracterizada pela influência do clima tropical semiárido brando, com baixa descarga fluvial nos estuários e uma variação pluviométrica sazonal marcante, o que acarreta em uma maior salinidade do solo e na diminuição o desenvolvimento dos bosques de mangue (FIGURA 1; MAIA et al., 2006; SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990).

Para este estudo foram coletadas amostras em 3 manguezais sob diferentes condições de impacto antrópico e posição na costa cearense: manguezal do Rio Jaguaribe, localizado no litoral leste do CE sob forte impacto de efluentes oriundos da carcinicultura; manguezal do Rio Cocó, localizado dentro da cidade de Fortaleza e fortemente influenciado pelo lançamento

difuso de esgoto doméstico; manguezal do Rio Timonha, localizado no extremo oeste do estado, considerado como manguezal livre de impactos antrópicos graças ao seu isolamento geográfico e à ausência de grandes centros urbanos próximos (FIGURA 1; SILVA; SOUZA, 2006).

Figura 1- Localização das áreas de coleta e classificação climática da região costeira do Ceará. No detalhe, imagens aéreas dos manguezais estudados e sua posição na costa cearense: (1) Manguezal do rio Timonha; (2) Manguezal do Rio Cocó; (3) Manguezal do rio Jaguaribe



Fonte: IPECE (2010); modificado pelo Autor

4.2.2 Coleta de amostras

As coletas de solo foram realizadas em bosques de mangue predominantemente vegetados por *Rhizophora spp.* durante a estação chuvosa (abril, 2012). Foram coletados 5 amostras indeformadas de solo utilizando tubos de PVC (0,05 m de diâmetro e 0,6 m de comprimento) acoplado a um trado de aço inoxidável. Após a coleta, os tubos contendo as amostras foram fechados hermeticamente e transportados na posição vertical em caixas térmicas refrigeradas até o laboratório. As amostras de solo coletadas foram seccionadas em

intervalos de profundidade de 10 cm até 40 cm (e.g., 0-10; 10-20; 20-30; 30-40 cm) para a realização das análises, totalizando 60 amostras utilizadas. Subamostras de solos foram secas em estufa (a 105 °C) e peneiradas (em malha de 2 mm) enquanto outro grupo de subamostras foi mantido congelado para a realização de análises subsequentes. Adicionalmente, foram coletadas 3 amostras indeformadas de solo para a obtenção da densidade do solo (ρ = massa do solo seco / volume do solo), utilizada para o cálculo do estoque de carbono (EC).

Ainda durante a amostragem, foram medidos os valores do potencial redox (Eh) e pH após o equilíbrio dos eletrodos de campo com as amostras retiradas com um outro trado de aço inox (cilindro semiaberto de 0,1 m de diâmetro e 1 m de comprimento). O Eh foi obtido por meio de um eletrodo de platina cujo valor de leitura foi corrigido com a adição do valor do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV), enquanto que as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrões de pH = 4,0 e 7,0

4.2.3 Caracterização das áreas

Inicialmente, foram feitas análises para a caracterização do material utilizado no estudo. As amostras foram analisadas para a determinação da granulometria, teor de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), fósforo total (PT), carbono dissolvido (CD), ferro reativo (Fe-reativo), ferro pirítico (Fe-pirítico) e determinado o grau de piritização (DOP).

O teor de areia foi quantificado por meio de tamisação da amostra em uma peneira de malha de 50 μ m, sendo possível a distinção das frações areia e finos (silte + argila) após a oxidação da matéria orgânica do solo com H₂O₂ e dispersão química (0.015 M (NaPO₃)₆ + 1.0 M NaOH; GEE; BAUDER, 1986).

O teor de COT e NT foram obtidos por meio do analisador elementar LECO SE 144-DR. Para a determinação do COT, foi realizado um pré tratamento de sub-amostras com HCl para a remoção do carbono inorgânico, enquanto que as amostras utilizadas para a determinação do NT não passaram pelo pré tratamento (BYERS; MILLS; STEWART, 1978; SCHULTE, 1995). O PT foi extraído por meio da fervura das amostras com ácido nítrico durante 3 horas (130 °C, aproximadamente) e quantificado colorimetricamente pelo método do azul de molibdênio (PANSU; GAUTHEYROU, 2006).

A concentração de carbono orgânico solúvel (COs) foi obtida a partir da extração da água intersticial por centrifugação (6000 RPM durante 30 minutos), seguida da determinação da concentração por colorimetria de acordo com o método proposto por BARTLETT e ROSS (1988)

O quantificação das formas de Fe reativo e pirítico foi realizada nas amostras mantidas sob refrigeração por meio da extração sequencial proposta por Huerta-Díaz e Morse, (1990, 1992). Inicialmente, o Fe-reativo foi extraído com uma solução de HCl 1M, durante agitação por 16 horas, seguida de pré-tratamentos para a remoção do Fe associado aos silicatos e associado à matéria orgânica com a utilização de H₂SO₄ e HF, respectivamente. A extração do Fe-pirítico utilizando ácido nítrico concentrado durante agitação por 2 horas. Após a quantificação das frações de Fe reativo e pirítico, foi possível a determinação do grau de piritização (BERNER, 1970) por meio da equação 1:

$$\text{DOP} = \text{Fe-pirítico} \times 100 / (\text{Fe-reativo} + \text{Fe-pirítico}) \quad \text{Equação 1.}$$

O cálculo da densidade do solo (ρ), utilizado para o cálculo do estoque de carbono (EC), foi realizada após a medição do volume de solo coletado no tubo de PVC e o peso seco da amostra coletada. O estoque de carbono, até a profundidade de 40 cm, foi calculado de acordo com MCKENZIE et al., (2000; Equação 2), na qual z corresponde à profundidade trabalhada (40 cm).

$$\text{EC} = \text{COT} * z * \rho \quad \text{Equação 2.}$$

4.2.4 Coleta e análise dos gases C-CO₂

Nos locais de coleta das amostras de solo, foram utilizadas 3 câmaras rígidas e estáticas para coleta dos gases de carbono (CO₂ e CH₄) de efeito estufa. Estas câmaras foram confeccionadas em material rígido cujas dimensões (17,5 cm de diâmetro e 17,5 cm de altura), acarretando em baixa razão volume/área basal para uma rápida concentração dos gases, porém grande o suficiente para minimizar efeitos da superfície. Nas coletas foram usadas seringas de náilon (tipo BD) acoplando-as na região superior das câmaras após um breve tempo inicial para a estabilização da pressão interna. A amostragem foi realizada em intervalos pré estabelecidos (0; 10; 20; 30 minutos). Simultaneamente, foram realizadas

medições de temperatura do ar, temperatura do solo e umidade relativa. Após as coletas, as amostras foram encaminhadas ao laboratório onde foi medida a concentração dos gases CO₂ e CH₄ por cromatografia gasosa, com limites de detecção (LD) na faixa de 50 – 200 ppm (Varian Inc., Palo Alto, CA.)

Com as variáveis analisadas (Concentração dos gases, temperatura, volume e área basal da câmara, temperatura do solo e pressão atmosférica) foi calculado o fluxo dos GEE (g m⁻² h⁻¹) por meio da determinação do fluxo médio no período amostrado.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Caracterização dos solos das áreas em estudo

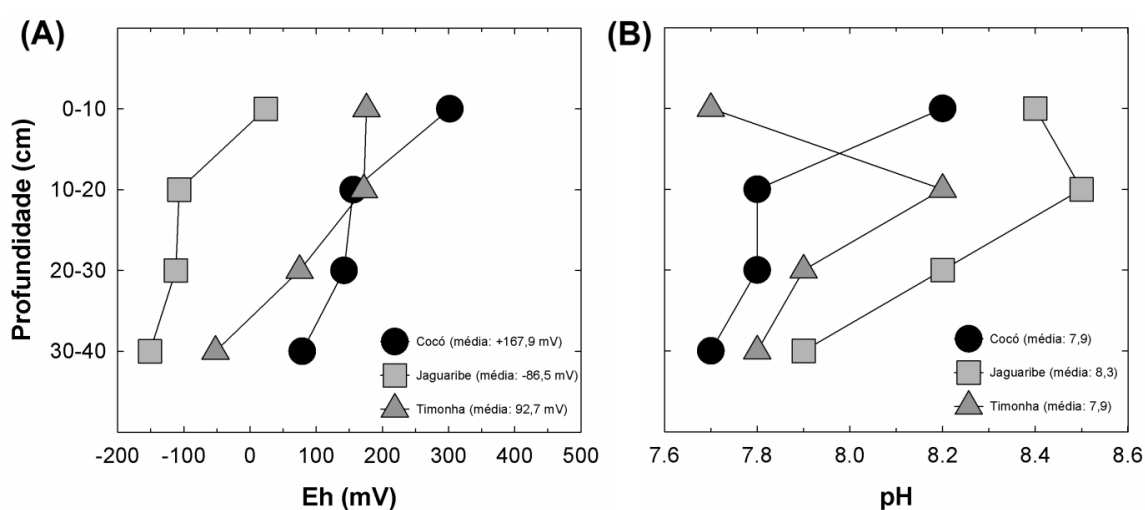
Os resultados para a caracterização das áreas indicam diferenças marcantes entre as áreas estudadas. No tocante às características físico-químicas, os menores valores de Eh foram encontrados no manguezal do Rio Jaguaribe (média de todas as profundidades: -86,5 mV), seguido pelo Timonha (+92,7 mV) e do Cocó (+169,7 mV). Nas três áreas, os valores indicam uma diminuição no potencial redox (Eh) com o aumento da profundidade (FIGURA 2A). Por outro lado, os maiores valores de pH foram encontrados nas amostras oriundas do Rio Jaguaribe (média para todas as profundidades: 8,3), enquanto que as amostras dos manguezais do rio Timonha e Cocó apresentaram o mesmo valor médio de pH (7,9; FIGURA 2B).

Avaliando o teor de areia, as áreas apresentaram grande variação na textura de seus solos, com valores variando entre 2,7% e 75,8%. Os menores valores de areia foram encontrados no Rio Jaguaribe (3,4%) e os maiores no manguezal do Rio Cocó (62,4%). No Rio Timonha, os valores de areia oscilaram entre 39,4 e 56,3%, apresentando um valor médio de 48,2% (FIGURA 3).

Comparando os valores de COT nos três manguezais, o manguezal do Jaguaribe apresentou os maiores valores (valor médio para todas as profundidades: 46,8±10,8 g kg⁻¹) comparado ao Timonha (média para todas as profundidades: 37,0±2,8 g kg⁻¹) e ao Cocó (média para todas as profundidades: 25,7±9,4 g kg⁻¹; FIGURA 4A). Do mesmo modo, os maiores valores de PT foram encontrados nas amostras do Rio Jaguaribe (média para todas as profundidades: 0,33±0,05 g kg⁻¹; FIGURA 4B), seguido pelas amostras do Rio Timonha

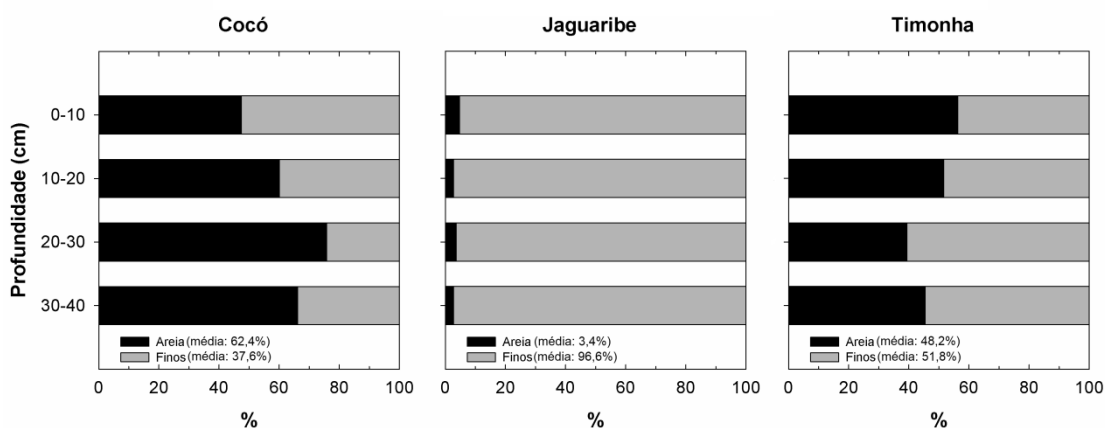
(média para todas as profundidades: $0,17 \pm 0,01 \text{ g kg}^{-1}$). Os valores de NT variaram entre $3,0 \pm 0,2 \text{ g kg}^{-1}$ (Jaguaribe, 0-10 cm) e $0,6 \pm 0,1 \text{ g kg}^{-1}$ (Timonha, 0-10 e 30-40 cm). Em média, os maiores valores de NT foram encontrados nas amostras do Jaguaribe (média para todas as profundidades: $2,4 \pm 0,5 \text{ g kg}^{-1}$; FIGURA 4C), seguido pelo Cocó (média para todas as profundidades: $1,1 \pm 0,5 \text{ g kg}^{-1}$) e pelo Timonha ($0,7 \pm 0,1 \text{ g kg}^{-1}$).

Figura 2 - Valores medidos de Eh (A) e pH (B) nas três áreas de estudo. Entre parênteses, os valores das médias para todas as profundidades.



Fonte: O autor

Figura 3 - Teor de areia e finos (silte + argila) nas três áreas estudadas. Entre parênteses, os valores das médias para todas as profundidades.



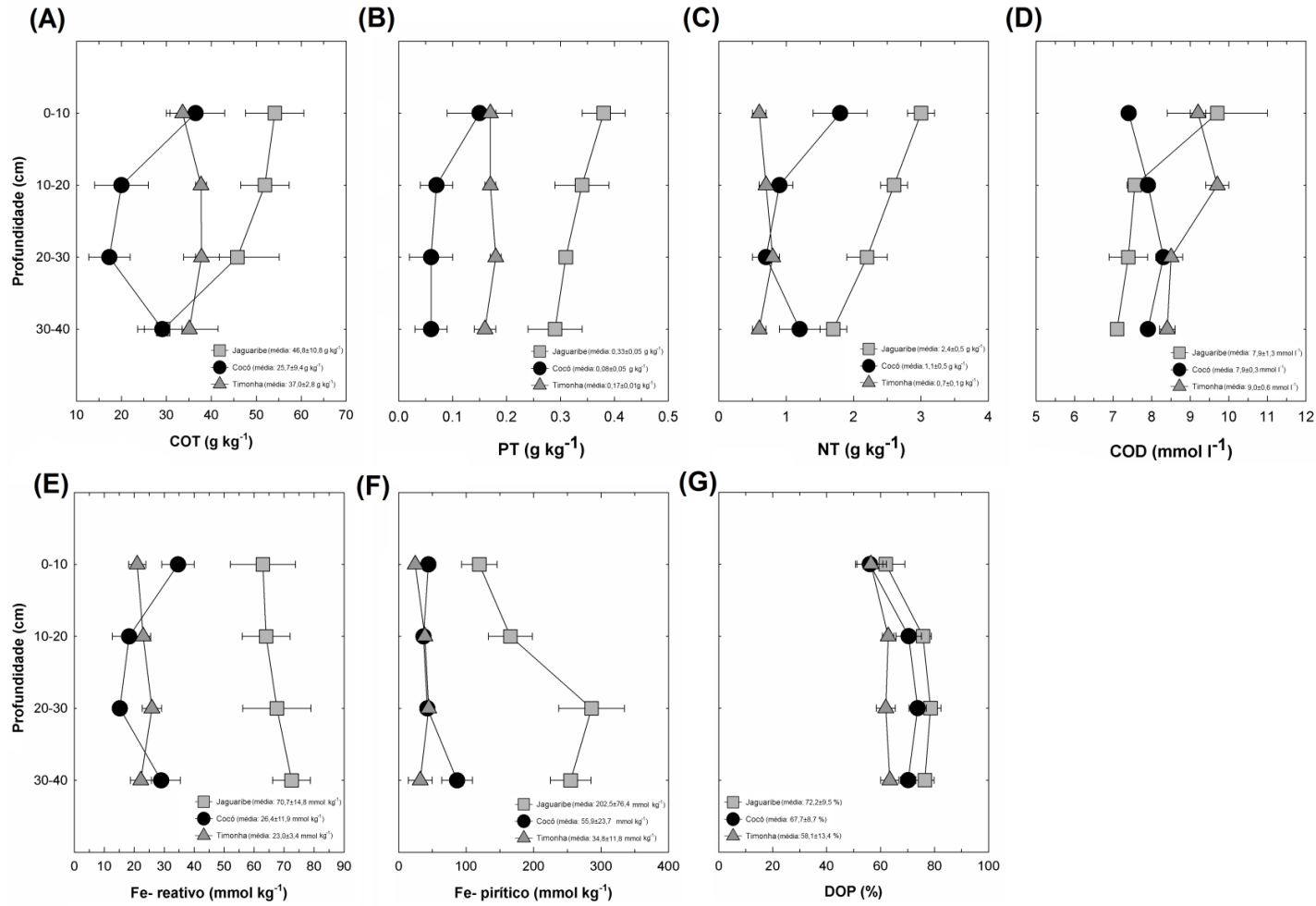
Fonte: O Autor

Os valores de Carbono orgânico solúvel (COs) foram, em média, maiores no manguezal do Rio Timonha (média de todas as profundidades $9,0 \pm 0,6 \text{ mmol l}^{-1}$), seguido pelo manguezal do Rio Jaguaribe (média de todas as profundidades $7,9 \pm 1,3 \text{ mmol l}^{-1}$) e do Rio Cocó (média de todas as profundidades $7,9 \pm 0,3 \text{ mmol l}^{-1}$; FIGURA 4D)

Os valores de Fe-reativo variaram entre $21,0 \pm 2,9 \text{ mmol kg}^{-1}$ e $72,5 \pm 6,3 \text{ mmol kg}^{-1}$ (FIGURA 4E). Os maiores valores de Fe-reativo foram encontrados no manguezal do Rio Jaguaribe (média para todas as profundidades igual a $70,7 \pm 14,8 \text{ mmol kg}^{-1}$), enquanto que nas amostras oriundas dos Rios Cocó e do Timonha foram encontrados valores inferiores (média para todas as profundidades igual a $26,4 \pm 11,9$ e $23,0 \pm 3,4 \text{ mmol kg}^{-1}$, respectivamente; FIGURA 4E). Similarmente, os valores de Fe-pirítico variaram bastante dentro do conjunto de amostras, entre $24,5 \pm 5,4$ e $286,0 \pm 48,7 \text{ mmol kg}^{-1}$, com maiores valores encontrados no manguezal do Rio Jaguaribe (média para todas as profundidades: $202,5 \pm 76,4 \text{ mmol kg}^{-1}$ FIGURA 4F), seguido pelas amostras do Rio Cocó ($55,9 \pm 23,7 \text{ mmol kg}^{-1}$) e Timonha ($34,8 \pm 11,8 \text{ mmol kg}^{-1}$). Apesar da grande variação no valor de Fe-pirítico, os valores de DOP apresentaram uma menor variação entre as amostras, com valores variando entre $56,0 \pm 4,8$ e $78,5 \pm 3,9 \%$. Os maiores valores de DOP foram encontrados nas amostras oriundas do Rio Jaguaribe ($72,2 \pm 9,5 \%$), seguidas pelas amostras do Rio Cocó ($67,7 \pm 8,7 \%$) e Timonha ($58,1 \pm 13,4 \%$; FIGURA 4G).

Os valores de densidade do solo da camada de 0-40 cm, obtido por meio de amostras indeformadas de solo, variaram entre $0,45 \pm 0,02$ e $1,01 \pm 0,06 \text{ g cm}^{-3}$. O maior valor de densidade foi encontrado no manguezal do Rio Timonha (média igual a $1,01 \pm 0,06 \text{ g cm}^{-3}$), enquanto que o menor valor foi obtido para os solos do Rio Jaguaribe (média igual a $0,45 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$), enquanto que o valor de densidade do solo do manguezal do Rio Cocó é igual a $0,81 \pm 0,04 \text{ g cm}^{-3}$. A partir dos valores de densidade e dos valores de COT foi calculado o valor do estoque de C nas três áreas. O maior estoque de carbono, até 40 cm de profundidade, foi encontrado no manguezal do Rio Timonha ($14,8 \pm 1,1 \text{ kg m}^{-2}$), enquanto que os estoques de C do Rio Cocó e Jaguaribe foram $8,3 \pm 3,0 \text{ kg m}^{-2}$ e $8,3 \pm 1,9 \text{ kg m}^{-2}$, respectivamente (FIGURA 5A).

FIGURA 4. Teores de (A) COT; (B)PT; (C) NT; (D) COD; (E) Fe-reativo; (F) Fe-pirítico; e (G) DOP nas três áreas estudadas. Em parêntese, os valores das médias de todas as profundidades.

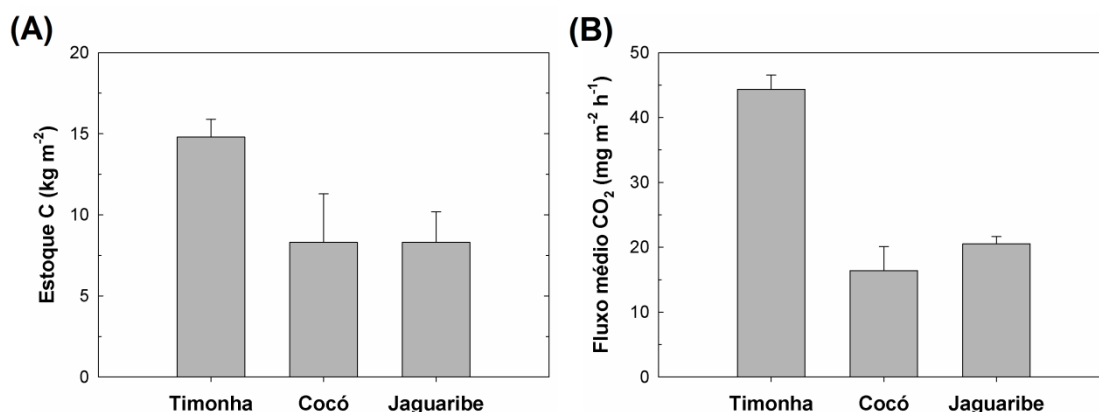


Fonte: o Autor

4.3.2 Emissão de CO₂ e CH₄

Os maiores valores de emissão de CO₂ foram verificados no manguezal do Rio Timonha (44,4 mg m⁻² h⁻¹; FIGURA 5B), seguido pelo Rio Jaguaribe (20,5 mg m⁻² h⁻¹) e pelo Rio Cocó (16,4 mg m⁻² h⁻¹). Por outro lado, os valores da concentração de CH₄ nas áreas de manguezal estiveram todas abaixo do limite de detecção do equipamento (50 ppm < LD < 200 ppm; Varian Inc., Palo Alto, CA), o que impossibilitou a determinação do fluxo médio de metano.

Figura 5 -. Valor de Estoque de carbono (A); e Fluxo médio de CO₂ (B) para as três áreas estudadas



Fonte: o Autor

4.4 DISCUSSÃO

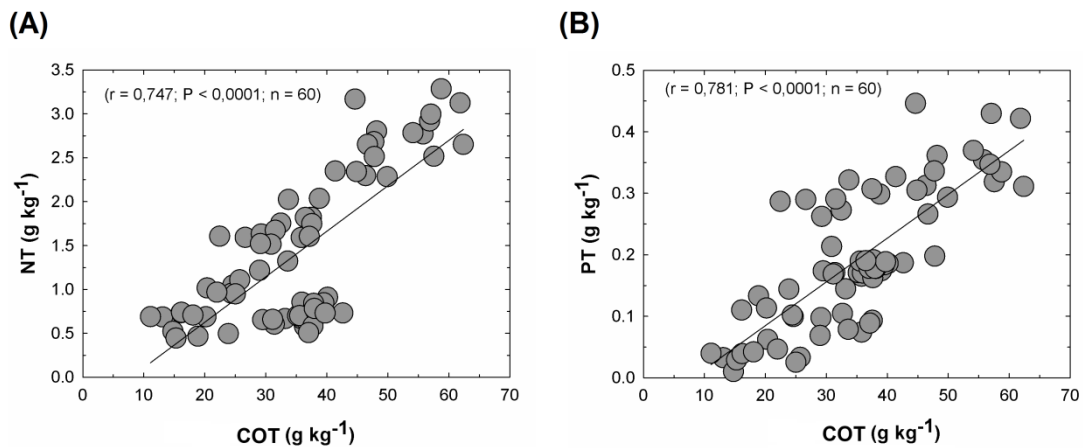
Os valores de COT, NT e PT obtidos neste estudo ressaltam a grande capacidade dos solos de manguezais em acumular carbono e nutrientes (BOSIRE et al., 2008; BOUILLON et al., 2003; DONATO et al., 2011; DUARTE; MIDDELBURG; CARACO, 2005; GONNEEA; PAYTAN; HERRERA-SILVEIRA, 2004; KHAN; SUWA; HAGIHARA, 2006; KRISTENSEN; BOUILLON; et al., 2008; NELLEMAN et al., 2009). Devido à frequente inundação à qual estes solos são submetidos, a respiração microbiana ocorre por vias anaeróbias, principalmente pela redução de compostos de Fe³⁺ e sulfato (ALONGI et al., 2001). Estas vias metabólicas (redução do Fe e do sulfato) apresentam rendimento energético inferior ao metabolismo aeróbio, em torno de 14,7 e 13,3%, respectivamente (REDDY; FEIJTEL; PATRICK JR., 1986). De fato, os teores de carbono orgânico obtidos nas amostras

de solos de mangue deste estudo são, em média, até 4,5 vezes os valores de COS encontrados em solos de outros ecossistemas tropicais semiáridos, como a Caatinga (SOUSA et al., 2012), 2,5 vezes o valor do conteúdo de COS no Cerrado, o mais extenso bioma brasileiro (BAYER et al., 2006) ou ainda 1,4 vezes o teor de COS nos solos da Floresta Amazônica (KAUFFMAN et al., 1995).

Ao comparar os resultados de NT e PT obtidos para as três áreas estudadas, verifica-se que os maiores valores foram encontrados no manguezal do Rio Jaguaribe. Este manguezal se caracteriza como uma área sob forte impacto antrópico, especialmente sob impacto da carcinicultura (SILVA; SOUZA, 2006). Nesta atividade, o descarte de efluentes ricos em N e P resultou em um acúmulo destes nutrientes no solo (LACERDA et al., 2006). As correlações significativas obtidas entre NT e COT ($r = 0,747$; $P < 0,0001$ $n = 60$; FIGURA 6A) e PT e COT ($r = 0,781$; $P < 0,0001$; $n = 60$) indicam que estes nutrientes encontram-se, principalmente, em compostos orgânicos, ressaltando ainda mais a importância de estudos sobre a dinâmica do carbono para o entendimento dos processos geoquímicos dos nutrientes nos manguezais.

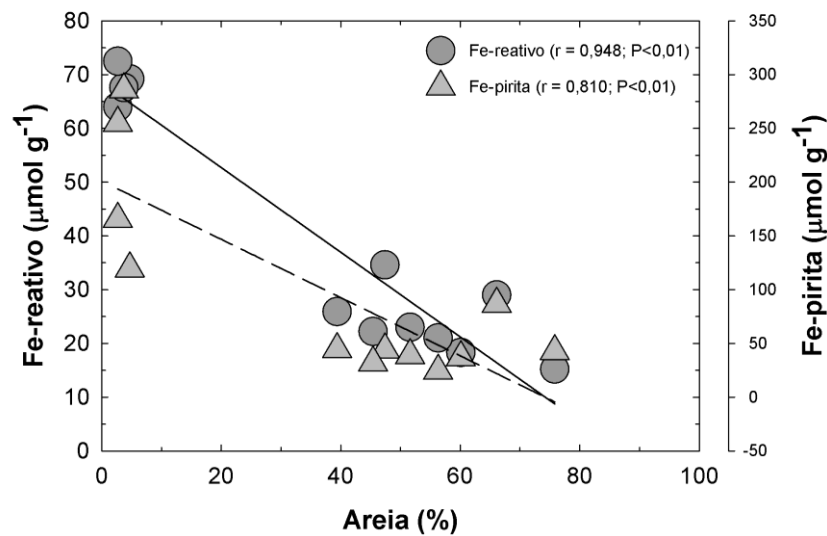
Os valores de Fe-reativo e Fe-pirítico apresentaram uma correlação negativa com o teor de areia das amostras (FIGURA 7). Este fato evidencia o papel da textura dos solos na disponibilidade de Fe para o processo metabólico de redução dos oxi-hidróxidos de Fe e sulfidização nestes solos. Nos solos dos manguezais, a redução dos oxi-hidroxidos de Fe seguida da redução do sulfato leva à formação de sulfetos de ferro, i.e., pirita (FeS_2), mackinawita (FeS) e greigita (Fe_3S_4) de grande importância ambiental principalmente no controle da biodisponibilidade de metais traço (BAYEN, 2012; BERNER, 1983, 1970; HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992; NÓBREGA et al., 2013; OTERO et al., 2009). Além disso, uma vez que a textura do solo influencia diretamente na disponibilidade de Fe reativo, um acceptor de elétrons mais energético que o SO_4^{2-} e o CO_2 (acceptor de elétron utilizado na metanogênese), presume-se que em um solo de textura mais fina o metabolismo microbiano se prolongue na redução dos oxi-hidróxidos de Fe inibindo a produção de CH_4 (CANFIELD, 1994; KORETSKY et al., 2006).

Figura 6 - (A) Correlação entre os valores de CAE e NT e (B) entre CAE e PT



Fonte: o Autor

Figura 7 - Correlação entre o Fe-reativo, Fe-pirítico e o conteúdo de areia



Fonte: o Autor

O carbono orgânico dissolvido (COD) consiste em uma variedade de moléculas, desde ácidos e açúcares simples até substâncias húmicas complexas produzidas a partir da decomposição da serapilheira, mas também pode ser originado diretamente dos exsudados radiculares. Assim, a concentração do COD depende de fatores como a produtividade da vegetação, no caso os bosques de mangue, e do consumo do carbono por microrganismos (VAN DEN BERG; SHOTBOLT; ASHMORE, 2012; WESTON; JOYE, 2005). O COD representa uma fração da matéria orgânica lábil de elevada importância para o metabolismo

microbiano controlando os processos metabólicos microbiológicos. (WESTON; JOYE, 2005). Neste estudo, os maiores valores de COD foram encontrados no manguezal do Rio Timonha (média: $9,0 \pm 0,6 \text{ mmol l}^{-1}$), seguido pelos manguezais dos Rios Jaguaribe (média: $7,9 \pm 1,3 \text{ mmol l}^{-1}$) e Cocó (média: $7,9 \pm 0,3 \text{ mmol l}^{-1}$). Do mesmo modo, o maior estoque de carbono (EC) foi encontrado no Rio Timonha (média: $44,4 \pm 2,2 \text{ kg m}^{-2}$) seguido pelo Rio Jaguaribe (média: $20,5 \pm 1,1 \text{ kg m}^{-2}$) e Rio Cocó (média: $16,4 \pm 3,7 \text{ kg m}^{-2}$). Assim, a maior disponibilidade de carbono e, principalmente, a maior concentração de COD no manguezal do Rio Timonha estariam estimulando uma maior atividade microbiana e um maior fluxo de CO_2 , enquanto que as menores concentrações de COD no Rio Cocó e Jaguaribe estariam limitando o processo metabólico (FIGURA 4D e 5B).

Além da maior concentração de COD, as diferenças encontradas nos valores de DOP das três áreas apontam para importantes diferenças no metabolismo das três áreas. Uma vez que o Manguezal do Rio Timonha apresenta um menor valor de DOP (média $58,1 \pm 13,4 \%$), assume-se que a sulfato redução ocorre com menor intensidade neste ambiente e que o metabolismo microbiano ocorre por outras vias mais energéticas, i.e. redução do Fe(III) e Mn(IV) (ARAÚJO JR. et al., 2012; NÓBREGA et al., 2013), resultando em uma maior emissão de CO_2 (FIGURA 5).

Apesar dos manguezais ser considerados os ambientes marinhos que mais emitem CO_2 à atmosfera (ALLEN et al., 2007; CHEN; TAM; YE, 2012), os resultados obtidos neste estudo (média das três áreas igual a $27,1 \pm 13,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), apontam que os solos dos manguezais emitem uma quantidade menor de CO_2 quando comparados às áreas agrícolas (média $1310 \text{ mg CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; LA SCALA; BOLONHEZI; PEREIRA, 2006). Baseando-se no valor médio de emissão de CO_2 das três áreas, é possível estimar que os manguezais do Ceará emitem cerca de $43,9 \pm 21,1 \text{ Gg CO}_2 \text{ ano}^{-1}$, correspondendo a uma mínima porção da emissão brasileira de CO_2 (380 Tg CO_2 ; OLIVIER; PETERS, 2009).

Em relação à emissão de metano, não foi possível quantificar o fluxo de CH_4 para a atmosfera, uma vez que todas as leituras permaneceram abaixo do limite de detecção do equipamento ($50 \text{ ppm} < \text{L.D.} < 200 \text{ ppm}$). Dois motivos podem ter influenciado o baixo fluxo de CH_4 nestes ambientes. Para que ocorra a metanogênese, é necessário que os aceptores de elétrons mais energéticos ($\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{oxi-hidróxidos de Mn} \rightarrow \text{oxi-hidróxidos de Fe e SO}_4^{2-}$) esgotem para, então, os microrganismos metanogênicos iniciem seu metabolismo a partir do CO_2 ou outros compostos metílicos (KRISTENSEN; FLINDT; et al., 2008). Nos manguezais, o sulfato é fornecido diretamente via água do mar e, devido sua elevada concentração (2650 mg l^{-1} ; DRISCOLL, 1989), trata-se de um suprimento quase inesgotável.

Além disso, a oxidação do CH₄ por microrganismos metanotróficos nestes ambientes seria capaz de diminuir uma possível emissão de CH₄ (KRISTENSEN; FLINDT et al., 2008).

Apesar das baixas emissões de CO₂ e CH₄ oriundas de solos dos manguezais estudados, as alterações antrópicas e naturais podem alterar a capacidade desses ecossistemas em reter carbono, tornando-os importantes fontes de emissão de gases de efeito estufa (LOVELOCK et al., 2010; YU; FAULKNER; PATRICK, 2006). A remoção da vegetação e a drenagem das áreas de manguezais restringem a condição de hidromorfismo dos solos de mangue, acelerando o processo de oxidação da matéria orgânica do solo (LOVELOCK; RUESS; FELLER, 2011). De modo semelhante, a fertilização de manguezais por efluentes ricos em nitrogênio, i.e. efluentes de carcinicultura, podem acelerar o processo de decomposição da matéria orgânica reduzindo o conteúdo de carbono e resultando em uma maior emissão de gases de efeito estufa nestes ambientes (CHMURA, 2011; NÓBREGA et al., 2013). De modo similar, o despejo de efluentes ricos em matéria orgânica lábil pode resultar em um aumento do metabolismo microbiano e restringindo a disponibilidade de sulfato como aceptores de elétrons resultando na metanogênese (PURVAJA; RAMESH, 2001).

Uma vez que a área de estudo se encontra no litoral semiárido brasileiro, com duas estações do ano bem definidas (IPECE, 2010; SALES, 2008; SILVA; SOUZA, 2006), os resultados obtidos neste estudo, durante o período chuvoso, podem apresentar uma grande variação quando comparadas a estudos posteriores durante o período seco. Como já citado na literatura, as variações sazonais acarretam em importantes mudanças no metabolismo dos solos de mangue do semiárido brasileiro (para mais informações, ver NÓBREGA et al., 2013). Assim, são necessários mais estudos para se verificar o efeito da sazonalidade na emissão de gases de efeito estufa durante a estação seca.

4.5 CONCLUSÕES

Os manguezais são ecossistemas costeiros de grande importância para o sequestro de CO₂ atmosférico, graças à grande capacidade de armazenamento de carbono em seus solos. Além disso, os conteúdos de carbono orgânico nos solos dos manguezais apresentam uma forte correlação com os teores de nitrogênio e fósforo, o que evidencia a importância do estudo da dinâmica de carbono nos manguezais para o entendimento dos ciclos geoquímicos dos nutrientes.

Apesar de serem consideradas como as áreas marinhas que mais contribuem para o aquecimento global, a taxa de emissão de CO₂ dos manguezais é cerca de 2% da emissão causada pela agricultura.

As emissões de CO₂ são influenciadas por condições edáficas, uma vez que os maiores fluxos de CO₂ foram encontrados no manguezal que apresentava maior quantidade de carbono dissolvido (lábil), maior estoque de carbono e menor grau de piritização.

O baixo fluxo de metano nas áreas estudadas é devido ao constante suprimento de aceptores de elétrons mais energéticos (e.g., sulfato) que o CO₂, substrato utilizado por microrganismos para a metanogênese, além da presença de microrganismos que oxidam o metano.

São necessários mais estudos para verificar como as variações climáticas sazonais atuam na emissão de CO₂ e CH₄ nos manguezais semiáridos do Brasil

REFERÊNCIAS

ALLEN, D. E. et al. Spatial and temporal variation of nitrous oxide and methane flux between subtropical mangrove sediments and the atmosphere. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 2, p. 622-631, 2007.

ALONGI, D. . et al. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**, v. 179, n. 1-2, p. 85-103, 2001.

ARAÚJO JR., J. M. C. et al. Selective geochemistry of iron in mangrove soils in a semiarid tropical climate: effects of the burrowing activity of the crabs *Ucides cordatus* and *Uca maracoani*. **Geo-Marine Letters**, v. 32, n. 4, p. 289-300, 2012.

BARNES, J. et al. Tidal dynamics and rainfall control N₂O and CH₄ emissions from a pristine mangrove creek. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 15, 2006.

BARTLETT, R. J.; ROSS, D. S. Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, n. 4, p. 1191-1192, 1988.

BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. **Environment international**, v. 48, p. 84-101, 2012.

BAYER, C. et al. Carbon sequestration in two Brazilian Cerrado soils under no-till. **Soil and Tillage Research**, v. 86, n. 2, p. 237-245, abr. 2006.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**, v. 268, n. 1, p. 1-23, 1970.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: an update. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 4, p. 605-615, 1984.

BOCKHEIM, J. G.; GENNADIYEV, A. N. The role of soil-forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base. **Geoderma**, v. 95, n. 1-2, p. 53-72, 2000.

BOCKHEIM, J. G.; GENNADIYEV, A. N. The value of controlled experiments in studying soil-forming processes: A review. **Geoderma**, v. 152, n. 3, p. 208-217, 2009.

BOSIRE, J. O. et al. Functionality of restored mangroves: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 251-259, 2008.

BOUILLON, Steven et al. Sources of organic carbon in mangrove sediments: variability and possible ecological implications. **Hydrobiologia**, v. 495, n. 1-3, p. 33-39, 2003.

BYERS, S. C.; MILLS, E. L.; STEWART, P. L. A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. **Hydrobiologia**, v. 58, n. 1, p. 43-47, 1978.

CANFIELD, D. E. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. **Chemical Geology**, v. 114, p. 315-329, 1994.

CHEN, G. C. et al. Effect of wastewater discharge on greenhouse gas fluxes from mangrove soils. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 5, p. 1110-1115, 2011.

CHEN, G. C.; TAM, N. F. Y.; YE, Y. Summer fluxes of atmospheric greenhouse gases N₂O, CH₄ and CO₂ from mangrove soil in South China. **The Science of the total environment**, v. 408, n. 13, p. 2761-7, 2010.

CHEN, G. C.; TAM, N. F. Y.; YE, Y. Spatial and seasonal variations of atmospheric N₂O and CO₂ fluxes from a subtropical mangrove swamp and their relationships with soil characteristics. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 48, p. 175-181, 2012.

CHMURA, G. L. What do we need to assess the sustainability of the tidal salt marsh carbon sink? **Ocean & Coastal Management**, p. 1-7, 2011.

DONATO, D. C. et al. Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 5, p. 293-297, 3 abr. 2011.

DRISCOLL, F. G. Groundwater and wells. 1989.

DUARTE, C. M.; MIDDELBURG, J. J.; CARACO, N. Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle. **Biogeosciences**, v. 2, p. 1-8, 2005.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. **Methods of soil analysis: Part 1—Physical and mineralogical methods**, n. methodsofsoilan1, p. 383-411, 1986.

GONNEEA, M. E.; PAYTAN, A.; HERRERA-SILVEIRA, J. A. Tracing organic matter sources and carbon burial in mangrove sediments over the past 160 years. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 61, n. 2, p. 211-227, 2004.

GRIMSDITCH, G. et al. The blue carbon special edition – Introduction and overview. **Ocean & Coastal Management**, v. 1, p. 1-4, 2012.

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

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J. W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. **Marine Chemistry**, v. 29, p. 119-144, 1990.

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J. W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 7, p. 2681-2702, 1992.

IPECE. **Caracterização Territorial - Características geográficas, Recursos Naturais e Meio ambiente**. Fortaleza, Ceará, Brasil: IPECE, 2010. p. 23

KAUFFMAN, J. B. et al. Fire in the Brazilian Amazon: 1. Biomass, nutrient pools, and losses in slashed primary forests. **Oecologia**, v. 104, n. 4, p. 397-408, 1995.

KHAN, M. N. I.; SUWA, R.; HAGIHARA, A. Carbon and nitrogen pools in a mangrove stand of *Kandelia obovata* (S., L.) Yong: vertical distribution in the soil-vegetation system. **Wetlands Ecology and Management**, v. 15, n. 2, p. 141-153, 2006.

KOMIYAMA, A.; ONG, J. E.; POUNGPARN, S. Allometry, biomass, and productivity of mangrove forests: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 128-137, 2008.

KORETSKY, C. M. et al. Seasonal Variations in Vertical Redox Stratification and Potential Influence on Trace Metal Speciation in Minerotrophic Peat Sediments. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 173, n. 1-4, p. 373-403, 2006.

KRISTENSEN, E.; BOUILLON, S. et al. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. **Aquatic Botany**, v. 89, n. 2, p. 201-219, 2008.

KRISTENSEN, E.; FLINDT, M. et al. Emission of CO₂ and CH₄ to the atmosphere by sediments and open waters in two Tanzanian mangrove forests. **Marine Ecology Progress Series**, v. 370, p. 53-67, 28 out. 2008.

LA SCALA, N.; BOLONHEZI, D.; PEREIRA, G. T. Short-term soil CO₂ emission after conventional and reduced tillage of a no-till sugar cane area in southern Brazil. **Soil and Tillage Research**, v. 91, n. 1-2, p. 244-248, dez. 2006.

LACERDA, L. D. DE et al. Relative importance of nitrogen and phosphorus emissions from shrimp farming and other anthropogenic sources for six estuaries along the NE Brazilian coast. **Aquaculture**, v. 253, n. 1-4, p. 433-446, mar. 2006.

LIVESLEY, S. J.; ANDRUSIAK, S. M. Temperate mangrove and salt marsh sediments are a small methane and nitrous oxide source but important carbon store. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 97, n. November, p. 19-27, jan. 2012.

LOVELOCK, C. E. et al. Mangrove Forest and Soil Development on a Rapidly Accreting Shore in New Zealand. **Ecosystems**, v. 13, n. 3, p. 437-451, 14 abr. 2010.

LOVELOCK, C. E.; RUESS, R. W.; FELLER, I. C. CO₂ efflux from cleared mangrove peat. **PloS one**, v. 6, n. 6, p. e21279, jan. 2011.

MAIA, L. P. et al. **Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil**. Fortaleza, Ceará, Brasil: SEMACE, 2006. p. 55

MCKENZIE, N. et al. **Sampling, measurement and analytical protocols for carbon estimation in soil, litter and coarse woody debris**. Canberra: Australian Greenhouse Office, 2000. p. 52

MCLEOD, E. et al. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, n. 10, p. 552-560, 2011.

NELLEMANN, C. et al. **Blue carbon. A rapid Response Assessment**. [S.l.] United Nation Environment Programme. GRID-Arendal, 2009.

NEUE, H. U. et al. Carbon in tropical wetlands. **Geoderma**, v. 79, p. 163-185, 1997.

NÓBREGA, G. N. et al. Iron and sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil) in relation to seasonal changes and shrimp farming effluents. **Environmental monitoring and assessment**, 2013.

OLIVIER, J. G. J.; PETERS, J. A. H. W. No growth in total global CO₂ emissions in 2009. **Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL)**, 2010.

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, n. 3-4, p. 318-335, jan. 2009.

PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. **Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods**. Springer, 2006.

PURVAJA, R.; RAMESH, R. Natural and Anthropogenic Methane Emission from Coastal Wetlands of South India. **Environmental Management**, v. 27, n. 4, p. 547-557, 1 abr. 2001.

REDDY, K. R.; FEIJTEL, T. C.; PATRICK JR., W. H. Effect of soil redox conditions on microbial oxidation of organic matter. In: CHEN, Y.; AVNIMELECH, Y. (Eds.). **The role of organic matter in modern agriculture**. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. p. 117-156.

SALES, J. C. DE. **Caracterização climática e comparação de métodos de estimativa de evapotranspiração de referência para regiões do estado do Ceará**. 2008, Tese (Doutorado em Agronomia – Irrigação e Drenagem) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2008.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. et al. Variability of Mangrove Ecosystems Along the Brazilian Coast. **Estuaries**, v. 13, n. 2, p. 204-218, 1990.

SCHULTE, E. E. Recommended soil organic matter tests. **Recommended soil testing procedures for the northeastern United States. Northeast Regional Bull**, v. 493, p. 47-56, 1995.

SILVA, E. V. DA; SOUZA, M. M. DE A. Principais formas de uso e ocupação dos manguezais do Estado do Ceará. **Caderno de Cultura e Ciência**, v. 1, p. 12-20, 2006.

SOUSA, F. P. et al. Carbon and nitrogen in degraded Brazilian semi-arid soils undergoing desertification. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 148, p. 11-21, fev. 2012.

VAN DEN BERG, L. J. L.; SHOTBOLT, L.; ASHMORE, M. R. Dissolved organic carbon (DOC) concentrations in UK soils and the influence of soil, vegetation type and seasonality. **The Science of the total environment**, v. 427-428, p. 269-76, 15 jun. 2012.

WESTON, N. B.; JOYE, S. B. Temperature-driven decoupling of key phases of organic matter degradation in marine sediments. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 47, p. 17036-40, 22 nov. 2005.

YU, K.; FAULKNER, S. P.; PATRICK, W. H. Redox potential characterization and soil greenhouse gas concentration across a hydrological gradient in a Gulf coast forest. **Chemosphere**, v. 62, n. 6, p. 905-14, fev. 2006.