

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

FABIANA MACHADO GADELHA

**SOLOS DE MANGUEZAIS SOB A INFLUÊNCIA DO SEMIÁRIDO CEARENSE:
BIOGEOQUÍMICA DE Fe, Mn, Cu, Ni e Cr**

FORTALEZA

2014

FABIANA MACHADO GADELHA

**SOLOS DE MANGUEZAIS SOB A INFLUÊNCIA DO SEMIÁRIDO CEARENSE:
BIOGEOQUÍMICA DE Fe, Mn, Cu, Ni e Cr**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira

Co-Orientadora: Dra. Adriana Guirado Artur

FORTALEZA

2014

FABIANA MACHADO GADELHA

**SOLOS DE MANGUEZAIS SOB A INFLUÊNCIA DO SEMIÁRIDO CEARENSE:
BIOGEOQUÍMICA DE Fe, Mn, Cu, Ni e Cr**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira

Co-orientadora: Dra. Adriana Guirado Artur

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira

Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP

Dra. Adriana Guirado Artur

A Deus.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por segurar minha mão em toda a caminhada e por, muitas vezes, me carregar no colo.

Ao Professor Dr. Tiago Osório Ferreira, pelos ensinamentos e pela oportunidade dada, como sua orientada.

Ao Departamento de Ciências do Solo onde realizei todas as análises.

À Universidade Federal do Ceará pela oportunidade.

À EMBRAPA pela leitura das amostras.

Aos meus pais, à minha segunda mãe e à minha avó Cassiana, por acreditarem na minha escolha.

Às minhas tias Ivoneide e Ivonete pelo incentivo de todos os dias.

Às minhas 'primãs' Beatriz, Dayane, Yanne e Juliana, por se fazerem presente em minha vida em todos os momentos, bons ou ruins, me dando a certeza de que eu tenho com quem contar.

Ao meu eterno amigo de sempre Flipper.

Aos meus colegas da universidade, que estiveram presente ao longo desta caminhada, compartilhando angústias, anseios, medos e sucessos, em especial: Gislaine Marques, Mirele Paula, Priscilla, Rafaelly, Gabrielly, Eder, Magnum, Thiago e Keyviane.

Ao Thalles, por toda compreensão, paciência, carinho e companheirismo ao longo de mais uma jornada.

Aos funcionários do Departamento de Ciências do Solo, que indiretamente participaram deste trabalho.

RESUMO

Os manguezais são ambientes com grande biodiversidade e constituem importante fonte de alimento para as populações ribeirinhas. Contudo, mesmo levando em consideração seu grande valor ecológico, ao longo das últimas décadas os manguezais vêm sofrendo com as práticas antrópicas. Essas práticas, muitas vezes, estão associadas ao desmatamento, ocupação de zonas costeiras e instalação de tanques de carcinicultura, gerando cargas de metais para ambientes que são receptores finais. Com isto, objetivou-se com o presente trabalho realizar o estudo biogeoquímico entre manguezais em área de preservação (Estuário do rio Timonha-ET) e em áreas impactadas pela disposição de efluentes de carcinicultura (Estuário do rio Jaguaribe- EC) e de origem urbana (Estuário do rio Cocó- EC) das formas de Fe e seu papel por meio do fracionamento do Fe e metais associados, nas diferentes épocas do ano. Nas amostras coletadas foram medidos pH, Eh, o teor carbono orgânico e realizada granulometria. Além disto, foram submetidas a extrações sequenciais de metais. Os resultados indicam que a variação sazonal influenciou no comportamento do Fe e de Mn, por se encontrar ora redutor ora anóxico, bem como na formação dos oxi-hidróxidos de Fe. O Mn presente nos manguezais também sofreram alterações entre os dois períodos, ligando-se a frações diferenciadas entre os dois períodos. Os demais metais (Cu, Ni e Cr) Não sofreram influência da sazonalidade.

Palavras-chave: Metais. Fracionamento. Sulfetos.

ABSTRACT

Mangroves are environments with high biodiversity and are an important food source for coastal communities. However, even taking into account its great ecological value, over the past decades mangroves have suffered from anthropogenic practices. These practices often are associated with deforestation, occupation of coastal areas and installation of shrimp ponds, generating loads of metal for environments that are final recipients. With this, the aim of the present work conduct the study biogeochemical between mangroves in conservation area (ET Timonha- River estuary) and in areas affected by the provision of shrimp effluent (River Estuary Jaguaribe- EC) and of urban origin (River Estuary Cocó- EC) forms of Fe and its role through the fractionation of Fe and associated metals in different seasons. In the samples were measured pH, Eh, organic carbon content and grain size held. In addition, were subjected to sequential extractions of metals. The results indicate that the seasonal variation influenced the Fe and Mn behavior, because it is now reducing anoxic now and in the formation of iron oxyhydroxides. The Mn present in the mangroves also changed between the two periods, lingando- the fractions differentiated between the two periods. The other metals (Cu, Ni and Cr) There are influenced by seasonality.

Keywords: Metals. Fractionation. Sulfides.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	6
2.	HIPÓTESES.....	8
3.	OBJETIVO.....	9
	3.1 Objetivos específicos.....	9
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
	4.1 Distribuição dos Manguezais.....	10
	4.2 Caracterização dos Manguezais.....	12
	4.3 Impactos Antrópicos.....	14
	4.3.1 Carcinicultura.....	16
	4.3.2 Esgotos Domésticos.....	17
	4.4 Metais	28
	4.5 Extração Sequencial.....	23
	4.6 Sulfetos voláteis em meio ácido (AVS).....	23
5.	MATERIAL E MÉTODOS.....	25
	5.1 Áreas de estudo.....	25
	5.2 Etapas de campo.....	26
	5.3 Procedimentos analíticos.....	27
	5.4 Análises estatísticas.....	30
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
	REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os manguezais são ecossistemas de transição entre os ambientes marinhos e terrestres, característicos de regiões tropicais e subtropicais. Estes ecossistemas estão entre os mais produtivos e biologicamente importantes do mundo, pois fornecem bens e serviços ecossistêmicos importantes e únicos para a sociedade humana e para os sistemas costeiros e marinhos. Além disto, os manguezais ajudam na estabilização da área costeira e reduzem o impacto devastador dos desastres naturais, como furacões e tsunamis (GIRI *et al.*, 2011).

Os solos deste ecossistema são caracterizados por elevados teores de matéria orgânica e pela frequente inundação a que são submetidos devido à ação incessante das marés. Estas características peculiares resultam na rápida utilização do O₂ nas camadas superficiais do solo fazendo com que a oxidação da matéria orgânica passe a ocorrer sob condições anóxicas. A decomposição sob condições anaeróbicas passa a ser realizada por diferentes tipos de bactérias e a partir de outras vias de oxidação que não o O₂ (NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻ e CO₂) (SCHULZ, 2000).

Alguns estudos têm considerado a redução bacteriana do sulfato (RBS) como a principal forma de respiração nestes ambientes devido à abundância de SO₄²⁻ presente na água do mar (MACKIN; SWIDER, 1989; KRISTENSEN *et al.*, 1994; ALONGI *et al.*, 2000). No entanto, estudos mais recentes indicam que na oxidação da matéria orgânica a contribuição da RBS nem sempre é predominante podendo, em muitos casos, chegar a ser superada pela redução bacteriana do ferro (RBF_e) (ALONGI, 1997; KRISTENSEN *et al.*, 2000; FERREIRA *et al.*, 2007).

A ocorrência destes dois processos está diretamente ligada à biodisponibilidade de metais nestes solos, uma vez que em condições oxidantes os metais se encontram associados principalmente aos óxidos de ferro, enquanto que em condições anóxicas estes metais precipitam sob a forma de sulfetos (AVS; sulfetos voláteis em meio ácido) ou co-precipitam juntamente com a pirita (HUERTA-DÍAZ; MORSE, 1992).

De acordo com Di Toro *et al.* (1992), a biodisponibilidade e toxicidade dos metais é controlada pela relação SEM/AVS. Onde SEM é o somatório da concentração molar dos metais extraídos durante a destilação do AVS. A relação superior a 1, é indicativa de uma maior concentração de metais em relação aos sulfetos, existindo assim toxicidade ambiental para diferentes espécies de macro invertebrados.

As frações de AVS e piríticas têm recebido atenção especial por atuarem como sumidores de metais, controlando assim sua biodisponibilidade (DI TORO *et al.*, 1992; HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992).

Esses sulfetos metálicos (AVS e piritita) são bastante estáveis e insolúveis em condições redutoras (KRAUSKOPF, 1956), no entanto, esses ambientes podem se tornar oxidantes com as variações sazonais, o que ocasiona a destruição dos sulfetos e, conseqüentemente, liberação dos metais associados tornando-os biodisponíveis (MORSE, 1994)

As condições anaeróbicas encontradas nesse ecossistema aliadas aos condicionantes, como granulometria predominantemente fina, possibilita a retenção de metais. Dessa forma, os solos de manguezais acabam atuando como “aprisionadores” ou “sumidouros” desses metais. Diversos estudos sugerem que solos argilosos e ricos em matéria orgânica, em condições anóxicas, podem atenuar os efeitos deletérios potenciais dos metais aos seres vivos, visto que dificultam a sua remobilização e disponibilidade. No entanto, o acúmulo dos mesmos por um longo espaço de tempo representa uma ameaça para esses ambientes, podendo atravessar todo o ciclo ecológico envolvido no ecossistema (ONOFRE *et al.*, 2007; TAM; WONG, 1996; ONG CHE, 1999).

Apesar de sua importância, os manguezais vêm sofrendo com as atividades antrópicas. Essas atividades, muitas vezes, estão associadas ao desmatamento, ocupação de zonas costeiras e instalação de tanques de carcinicultura (DEWALT; VERGNE, 1996). Os impactos desta última, por sua vez, têm origem nas diversas fases da atividade, desde a implantação dos tanques, com a destruição das áreas úmidas, aos danos causados com a operação da despesca, resultando em mudanças pedológicas (MEIRELES *et al.*, 2009).

Em adição, tem-se a desordenada ocupação populacional que também produz alterações como desmatamento e aterramento das áreas de mangues, seja devido ao aumento do turismo ou mesmo pela favelização (DEWALT; VERGNE, 1996), que gera comunidades sem saneamento básico, depositando esgotos domésticos e outros efluentes ricos em contaminantes, como os metais traço, em águas que acabam desaguando nos manguezais (IBAMA, 2005).

Na região Nordeste, além destas interferências antrópicas serem bem marcantes, há também o fato de que a sazonalidade é marcante, onde a evapotranspiração é maior que a precipitação pluvial gerando um déficit hídrico que irá refletir nas condições físico-químicas do solo. Resultando em condições diferenciadas das demais regiões costeiras do país.

Diante disto e levando em consideração a singularidade da região Nordeste, justifica-se a proposta de estudar o comportamento do Fe e a dinâmica dos metais (Mn, Cu, Ni e Cr) em solos de manguezais sob influência de diferentes atividades antrópicas.

2. HIPÓTESES

2.1 A estabilidade das espécies de Fe, conseqüentemente, a dinâmica e a biodisponibilidade do Mn, Cu, Ni e Cr nos solos em estudo variam em função da sazonalidade devido ao estabelecimento de condições geoquímicas distintas em cada estação do ano;

2.2 A disposição de efluentes de carcinicultura e de origem urbana deve potencializar o estabelecimento de ambientes anóxicos e, conseqüentemente, o processo de sulfato redução nos solos de manguezais é afetado por estes efluentes alterando, portanto, a dinâmica e a biodisponibilidade de metais.

3. OBJETIVO

Verificar as alterações biogeoquímicas das formas de Ferro e seu papel no controle da biodisponibilidade de metais traço (Mn, Cu, Ni e Cr) em três manguezais do estado do Ceará nas diferentes estações do ano (seca e chuvosa).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar estudo biogeoquímico comparativo entre manguezais em área de preservação (Rio Timonha-CE) e em áreas impactadas pela disposição de efluentes de carcinicultura (Rio Jaguaribe- CE) e de origem urbana (Rio Cocó- CE) por meio da quantificação das formas de Fe e metais traço associados, presentes na fase sólida dos solos dos manguezais em estudo;
- Realizar a extração das diferentes formas Fe e metais traço nas diferentes estações do ano (seca e chuvosa) buscando correlacioná-las com as características físico-químicas presentes nos solos nas diferentes épocas do ano.
- Determinar os sulfetos voláteis em meio ácido (AVS) e metais extraídos nos solos de manguezais acima citados.

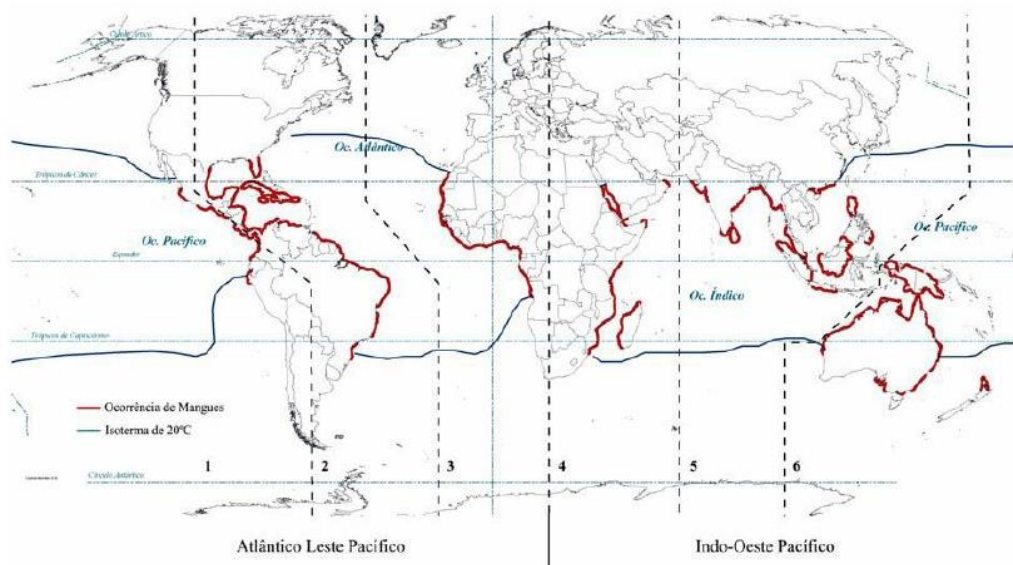
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Distribuição dos manguezais

O desenvolvimento estrutural máximo dos manguezais tende a ocorrer próximo à linha do Equador, ou ainda, na faixa compreendida pelos Trópicos de Câncer e de Capricórnio (Figura 1), devido a temperaturas mais quentes (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). Exceções expressivas da ocorrência de manguezais fora dos limites subtropicais são observadas no Japão (31°N) e Bermudas (32°N), Nova Zelândia (38°S), sul da Austrália (38°S) e leste da costa do Sul da África (38°S). Na costa oeste das Américas e da África, quando comparada com a costa leste, a distribuição dos manguezais é mais limitada. No oceano Pacífico, os manguezais são restritos a oeste e ausentes em várias ilhas oceânicas (SPALDING *et al.*, 1997).

O ecossistema manguezal representa 8% de toda a linha do planeta e um quarto da linha de costa da zona tropical, perfazendo um total de 181.077 km². O Brasil é o segundo país em extensão de áreas de manguezais, ficando atrás apenas da Indonésia, com aproximadamente 13.800 km² (SPALDING *et al.*, 1997; FAO, 2007).

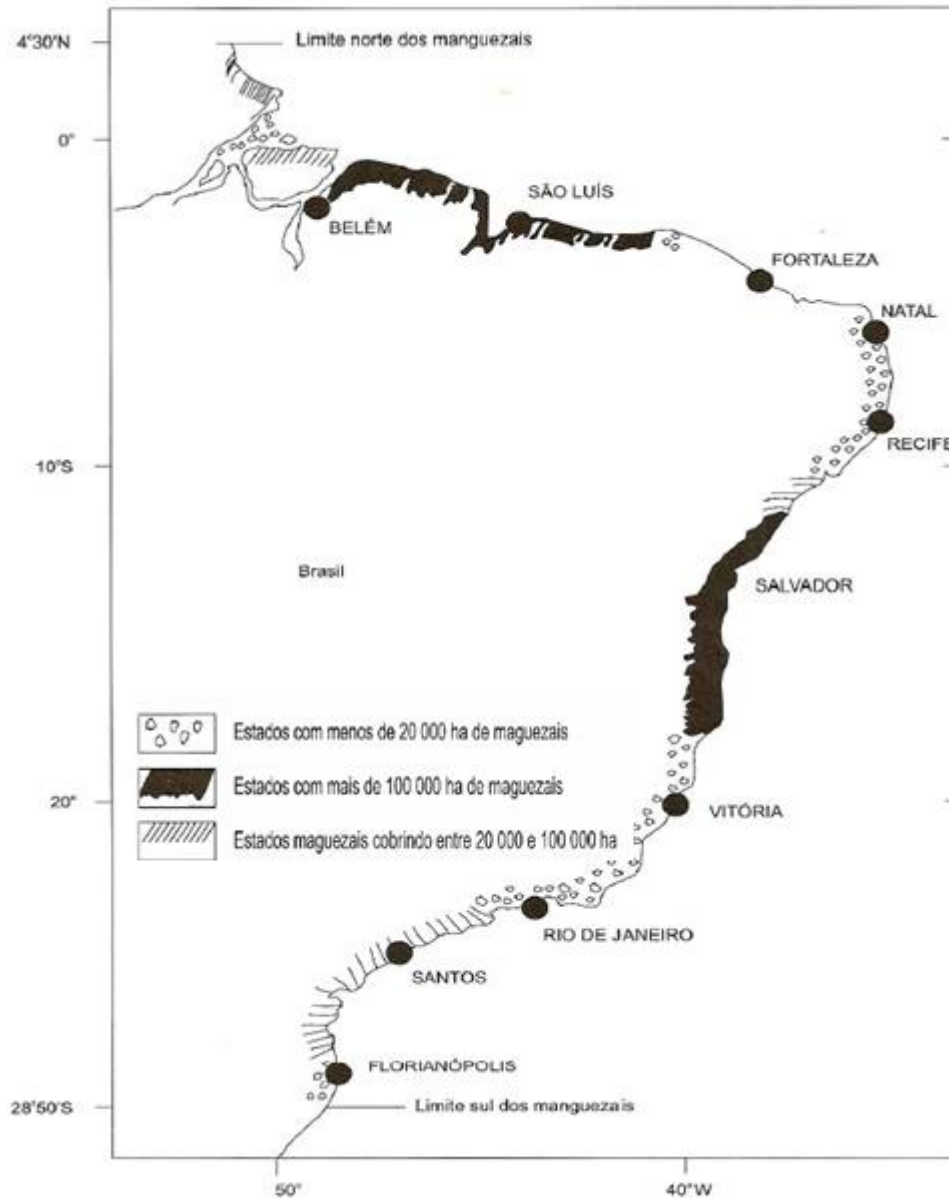
Figura 1: Distribuição do manguezal no mundo



Fonte: (Adaptado de: Spalding *et al.*, 1997).

Em nosso país, os manguezais ocupam uma fração significativa do litoral, aproximadamente 6.800 km, estendendo-se desde o Estado do Amapá até o município de Laguna em Santa Catarina (Figura 2) (SCHAEFFER-NOVELLI, 2000).

Figura 2: Distribuição do manguezal no Brasil



Fonte: Kjerfve; Lacerda, 1993

Na divisão regional feita por Herz (1991), as áreas de manguezais brasileiras apresentam-se distribuídas em 60% para Região Norte, 10% para Região Nordeste e 30% para as regiões Sudeste e Sul.

Devido à amplitude da maré (8 m em média) e à elevada pluviosidade (maior que 5.000 mm/ano), as mais extensas florestas de mangue no Brasil encontram-se na costa Norte do país, mais precisamente nos estados do Pará, Amapá e Maranhão (FAO, 2007). No Nordeste, o Estado que apresenta maior área de manguezais é o Estado do Ceará, com cerca de 23.000 hectares (LABOMAR/UFC, 2005). A costa sudeste, que vai do Rio de Janeiro à Santa Catarina (1.250 Km) abriga apenas 5% da área total (KJERFVE; LACERDA, 1993).

O único estado sem este ecossistema é o Rio Grande do Sul, no extremo sul e o limite mais oriental, onde são encontrados manguezais brasileiros, fica na Ilha Fernando de Noronha, na qual uma pequena área (0,15 hectare) de mangues branco (*Laguncularia racemosa*) se estabelece (HERZ, 1991).

No restante do país, os manguezais estão restritos a estuários, lagunas e interior de baías, visto que as planícies costeiras são estreitas ou ausentes e a pluviosidade e amplitude de marés são inferiores (KJERFVE; LACERDA, 1993).

4.2 Caracterização dos Manguezais

Sendo um ecossistema típico de regiões tropicais e subtropicais, o manguezal propaga-se nos estuários, enseadas e lagunas de água salgada sob influência do regime de marés. Ocorre em zonas costeiras abrigadas e apresenta ambiente adequado para a proteção, alimentação e reprodução de muitas espécies marinhas, estuarinas e terrestres, além de ser considerado importante transformador de nutrientes e gerador de bens e serviços (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). É considerado como recurso renovável, no entanto finito, de importância chave para a produção natural de peixes, caranguejos, camarões, entre outros, além de ser um ambiente que proporciona oportunidades culturais, educacionais, científicas e recreativas (SCHAEFFER-NOVELLI, 2000).

Do ponto de vista arquitetônico, as florestas de mangue são simples e com diversidade de espécies arbóreas relativamente baixa, com cerca de 27 gêneros e 70 espécies, destacando-se o mangue vermelho (*Rhizophora mangle*), mangue siriúba ou mangue preto (*Avicennia schaueriana*) e o mangue branco (*Laguncularia racemosa*) (Figura 3) (ALONGI, 2000).

Figura 3: Exemplares de mangues: (A) *Rhizophora mangle*; (B) *Avicennia schauerina* e (C) *Laguncularia racemosa*.



Fonte: MARQUES, A.G.B. 2005.

Algumas características fisiológicas e morfológicas das árvores incluem a presença de mecanismos de retenção de nutrientes altamente eficientes, vasos densamente distribuídos, raízes aéreas e a capacidade de lidar com altos níveis de salinidade (ALONGI, 2002).

Como estes ecossistemas se desenvolvem em áreas ativas, recebem grandes quantidades de sedimentos, o que faz com que as camadas de superfície ou os horizontes sejam constantemente modificados, tornando-os dinâmicos do ponto de vista pedológico (ROSSI; MATTOS, 2002).

Além disso, os solos desse ecossistema possuem alta concentração de sais solúveis, altos teores de matéria orgânica e baixa taxa de difusão do oxigênio (ROSSI; MATTOS, 2002; ONOFRE et al., 2007).

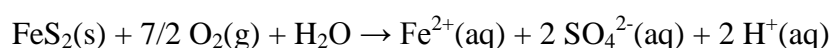
Em relação à matéria orgânica, essas áreas geralmente possuem relação C/N superior a 10:1, ou seja, pouco decomposta, elevando assim os teores de carbono orgânico no meio. Isto é reflexo da saturação por água, resultando em baixas taxas de difusão do oxigênio, e conseqüentemente acúmulo de teores de matéria orgânica (SILVA et al., 2008; ONOFRE et al., 2007)

Dessa forma, os microrganismos utilizam vias alternativas para degradação da matéria orgânica e passam a usar outros receptores de elétrons em substituição ao O₂ durante a respiração, seguindo a sequência: Nitrato – Oxi-hidróxidos de Manganês – Oxi-hidróxidos de Ferro – Sulfato – Dióxido de Carbono (SILVA et al., 2008).

O tipo de bactéria que atuará no meio dependerá do composto inorgânico a ser utilizado como receptor de elétrons. O processo de redução do nitrato (NO_3^-) é viabilizado por microrganismos anaeróbios restritos do gênero *Clostridium* e a redução dos oxihidróxidos de ferro, por bactérias dos gêneros *Pseudomonas*, *Geobacter*, *Bacillus*, dentre outros. Já a Redução Bacteriana do Sulfato (RBS), de extrema importância para a geoquímica das áreas de manguezais e que consiste na redução do sulfato a sulfeto, é realizada pelas bactérias dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas* (SILVA *et al.*, 2008).

Além das condições anaeróbias, a presença de ferro e sulfato (SO_4^{2-}) favorece a ocorrência da RBS, que consiste na redução do sulfato a sulfeto, pelas bactérias redutoras do sulfato. O ferro reduzido reage com sulfetos formando compostos de estabilidade baixa, como a greigita (Fe_3S_4) e mackinawita (FeS), ou produto de maior estabilidade, tal como a pirita (FeS_2) (ALONGI, 1997; KRISTENSEN *et al.*, 2000; FERREIRA, 2006; FERREIRA *et al.* 2007).

A RBS tem como produto final os materiais sulfídricos, ou seja, compostos de enxofre oxidáveis, uma vez que se encontram sob formas reduzidas. Quando oxidados, esses compostos geram íons H^+ , promovendo a acidificação do meio em virtude da formação de ácido sulfúrico (FERREIRA, 2002). A reação que se segue mostra a oxidação da pirita, produto termodinamicamente mais estável da RBS:



Diversos metais que estão associados à pirita (como o Fe, Mn, Cu, Ni e o Cr) podem ser liberados quando da sua oxidação. LUTHER III *et al.* (1992), por exemplo, explicam a formação de formas cristalinas, como a goethita, a partir de uma sequência de oxidação da pirita, formando inicialmente Fe_2SO_4 , que evolui para $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepdocrocita) e cristaliniza como $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethita).

4.3 Impactos Antrópicos

Tanto os animais quanto o homem mantém uma íntima relação com o ecossistema manguezal desde os tempos mais remotos. Este ecossistema exerce um papel sócio-cultural importante para a subsistência de diversas comunidades de pescadores tradicionais, os quais

utilizam-se de seus recursos diretamente, seja para a alimentação, vestuário, construção de utensílios para pesca, embarcações, moradias, dentre outros (VERGARA FILHO *et al.*, 1996).

Os ambientes naturais mais impactados na faixa intertropical são as áreas estuarinas, principalmente aquelas que contêm os manguezais. Esses ambientes apresentam a base da cadeia alimentar, sustentam as áreas costeiras e funcionam como filtro para essas águas e berçário para peixes e invertebrados (MANSON *et al.*, 2003).

Os impactos causados aos manguezais são oriundos de fatores naturais e antrópicos. Os fatores naturais, como furacões e tsunamis, têm efeitos temporários e ocorrem por curto período de tempo, permitindo ao manguezal o retorno da sua qualidade ambiental. Já os danos acarretados por atividades antrópicas podem causar impactos negativos sobre a biodiversidade e sobre os produtos extraídos (como por exemplo: o pescado) e ainda expor o homem a significativas concentrações de metais traço. Estas, por sua vez, podem se estender de tal forma, que são capazes de levar o manguezal à morte (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; LACERDA, 2005).

Dentre as principais atividades antrópicas que atingem negativamente estes ambientes, especialmente no Norte e Nordeste do Brasil, estão à extração de madeira para lenha, atividades salineiras, pesca predatória, instalação tanques de aquiculturas e viveiros e a urbanização desenfreada (SCHAEFFER-NOVELLI, 2000).

A urbanização desordenada é um problema comum nos centros litorâneos e devido à liberação de efluentes, tanto domésticos quanto industriais, em rios que deságuam nos manguezais, gera contaminação por patógenos causadores de doenças, redução do oxigênio das águas devido à decomposição da matéria orgânica, eutrofização e redução da qualidade da água pela adição de substâncias químicas tóxicas (CINTRÓN; SCHAEFFER-NOVELLI, 1983).

A carcinicultura também sobressai em termos de geração de resíduos, pois os efluentes provenientes desta atividade, descartados no ecossistema manguezal, possuem quantidades elevadas de nutrientes e metais (PAEZ-OZUNA, 2001).

Os metais não são degradados biologicamente, assim, seu acúmulo é favorecido e, em longo prazo, pode se tornar uma ameaça, pois podem atravessar todo o ciclo ecológico envolvido no ecossistema, causando impactos sobre a microbiota e vegetais. Em adição, estes metais podem ainda ficar adsorvidos nas partículas do solo ou acumulados nos organismos bentônicos em níveis tóxicos, reduzindo a biodiversidade dos manguezais (ONOFRE *et al.*, 2007).

4.3.1 Carcinicultura

No nordeste brasileiro, um dos maiores problemas enfrentados é a com a atividade da carcinicultura, devido aos impactos negativos causados pela instalação e manutenção dos tanques de camarões, o que afeta de forma drástica o equilíbrio do ambiente (OLIVEIRA; COSTA MATTOS 2007).

No Brasil, a atividade da carcinicultura iniciou-se no começo da década de 1970, mais precisamente no Rio Grande do Norte. No entanto, só em meados de 1996 e 1997 houve maior crescimento desta atividade devido ao desenvolvimento do pacote tecnológico do camarão do pacífico (IBAMA, 2005).

Como qualquer outra atividade, a viabilidade econômica da carcinicultura é diretamente influenciada pela qualidade do meio no qual ela se insere. Assim, como os estuários nordestinos apresentam clima estável, sem mudanças climáticas bruscas, há um favorecimento à engorda do camarão, reduzindo o risco de supressão do produto no mercado e contribuindo para o desenvolvimento sócio-econômico da região (LISBOA FILHO; CARLINI JUNIOR, 2004).

De acordo com dados da Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC), com seus 3.300 km de litoral, o Nordeste é responsável por 94% de todo o camarão produzido no Brasil. O Rio Grande do Norte está entre os maiores exportadores do país, mas os Estados do Ceará, Pernambuco e Bahia também se destacam na prática da carcinicultura (ABCCAM, 2013).

Apesar da carcinicultura se apresentar como uma grande oportunidade de crescimento para a região Nordeste, sua instalação resulta na descaracterização do manguezal pela retirada da vegetação (para implantação dos tanques), o que resulta em mudanças pedológicas dos setores desmatados, reduzindo também o aporte de água doce (MEIRELES et al., 2009).

Em áreas onde há concentração de fazenda de camarões, o processo de descarga resultante da renovação da água, excessivo e contínuo, resulta em inúmeros problemas ao meio adjacente, como as alterações na estrutura das comunidades biológicas, a eutrofização e a contaminação por metais oriundos da alimentação artificial, os quais são contaminantes do ambiente aquático devido ao seu efeito bioacumulativo (BOYD; MASSAUT, 1999).

Além disso, a fim de sustentar altas densidades e grandes produtividades, são empregados insumos, como os fertilizantes, que não são suficientemente purificados a fim de

se evitar a presença de metais, os pesticidas e os algicidas dos quais os metais traço também fazem parte, especialmente zinco e cromo (BOYD; MASSAUT, 1999).

Em adição, há o lançamento de significativas quantidades de efluentes, ricos em N e P, em águas estuarinas. Isso acaba induzindo o surgimento de microrganismos que reduzem o nível de O₂ presente na água e, conseqüentemente, diminuição da biodiversidade existente no local (SCHAEFFER-NOVELLI, 2000).

4.3.2 Esgotos Domésticos

Além de serem responsáveis pela fertilização das águas costeiras os estuários também atuam como intermediários de poluentes, o que possibilita o funcionamento dos mesmos como estações depuradoras naturais de tratamento de esgotos, antes que estes sejam lançados no mar (Mc LUSKY, 1989).

Os esgotos, atualmente, são classificados em dois principais grupos: os esgotos industriais e os sanitários. Estes últimos são compostos basicamente de despejos domésticos, águas de infiltração, uma parcela de águas pluviais e eventualmente uma parcela não significativa de despejos industriais, tendo características bem definidas (VIEL, 1994).

Qualquer edificação que contenha instalações de lavanderias, banheiros e cozinhas gera o esgoto doméstico. Este é composto de águas de urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes e águas de lavagem (QUIÑONES, 2000).

Organismos (como as bactérias), substâncias e diferentes compostos (orgânicos e inorgânicos) também fazem parte da composição dos esgotos e podem, além de proliferar doenças, colaborar para a contaminação de solos e mananciais (QUIÑONES, 2000).

A carga de metais advindos do esgoto doméstico é proveniente de produtos de limpeza como detergentes e branqueadores líquidos e em pó para lavanderia, máquinas de lavar louça e pia. A maior contribuição é do Arsênio (73%), sendo sua presença justificada como impureza agregada aos fosfatos utilizados nos produtos de limpeza, seguido do Cádmio (6,5%), Cromo (5,6%) e Níquel (3,2%); os demais metais estudados, como chumbo, zinco, mercúrio, prata e cobre, contribuíram com 0,5% dos metais presentes (JENKINS; RUSSEL, 1994)

De acordo com Comber (1996) o sabão em pó tem elevada concentração de Cu, Zn e Cd, especialmente este último. Já os xampus, pomadas, maquiagem, hidratantes corporais, talco, desodorantes e pós-barbas possuem, principalmente, zinco na sua formulação.

Juntamente com o uso intensivo de agroquímicos e o despejo de resíduos sólidos urbanos, o descarte de esgotos se tornou a via de muitos agentes poluidores, que podem ocasionar problemas ao meio ambiente mesmo após o controle ou o fim da fonte poluidora (LACERDA, 1998).

4.4 Metais

Dentro da literatura o termo “metais-traço” tem sido utilizado para a designação de elementos com densidade superior a 5 mg.cm^{-3} e número atômico maior que 20. Devido a propriedades prejudiciais que os mesmos apresentam, como, por exemplo, a bioacumulação, esses elementos podem vir a constituir uma fonte potencial para a poluição ambiental (SANTANA, 2010).

No manguezal os metais aportam, principalmente, por meio das marés em duas formas trocáveis: incorporados na matéria orgânica em suspensão ou dissolvidos. A acumulação desses metais em solos de manguezais se dá por meio de um complexo mecanismo físico-químico de adsorção às partículas de argila, adsorção ou complexação com a matéria orgânica, que pode estar associada à superfície das argilas ou na forma de carbonatos e sulfetos, e adsorção ou co-precipitação aos óxidos de ferro e manganês (RYBICKA *et al.*, 1995; HARBISON, 1986)

No entanto, nem todo metal fica acumulado indefinidamente e reações de dissolução, desorção, a resuspensão por meio da atividade de ondas e marés, bem como a atividade metabólica de microrganismos podem reintroduzir os metais que estavam retidos no solo (HARBINSON, 1986).

Desta maneira, os manguezais podem formar verdadeiras barreiras biogeoquímicas na interface continente-oceano, favorecendo o acúmulo de vários elementos, como metais, macronutrientes como N e P e outros contaminantes, bem como podem ser fonte potencial desses metais para o meio (HARBINSON, 1986; SILVA, 1998).

A concentração total dos metais nos solos de manguezais também pode ser atribuída ao material de origem (estando presente na composição química do solo como elementos traços) e à introdução por atividade antrópica (RIBEIRO *et al.*, 2006). Os metais de origem natural nos solos do manguezal aparecem especialmente como componentes traço de minerais detríticos, enquanto os antrópicos são carregados pelas águas superficiais se

integrando ao material particulado em complexos argilo-metálico-orgânicos ou são transportados na forma dissolvida ou como colóides (óxidos e hidróxidos) (LACERDA *et al.*, 1995).

Quando presentes nos solos de manguezais, esses metais podem atingir a flora, fauna e, conseqüentemente, a cadeia alimentar, gerando risco para as populações humanas (MENEZES, 2000).

As fontes antropogênicas de metais que se somam às naturais têm sido relacionadas à queima de combustíveis fósseis (Cu, Ni, Pb), as indústrias de beneficiamento de ferro e aço (Cr e Zn), fertilizantes (Cu, Fe, Mn, Ni e Zn), depósitos de rejeitos (Zn, Mn e Pb) e aos efluentes urbanos (principalmente Cr, Cu, Pb, Zn, Mn e Ni) (RIBEIRO *et al.*, 2006).

Tanto a mobilização como a liberação destes metais traço dependem do pH, da disponibilidade de O₂, ação das marés, aporte de água doce, presença de cobertura vegetal, comunidade de algas e bactérias e da própria natureza do solo (TAM *et al.*, 1996). Assim, a partir de modificações que alterem principalmente as condições redox, espécies metálicas podem ser remobilizadas e afetar a qualidade da água (PHILLIPS, 1977).

Ferro (Fe)

O Fe é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e seus compostos são encontrados em todos os corpos d'água, mesmo em reduzidas concentrações. A geoquímica deste elemento é muito complexa e é intensamente determinada pela variedade de seus estados de oxidação. O comportamento do ferro encontra-se ligado ao ciclo do carbono, oxigênio e enxofre (RUSSEL, 1994).

Juntamente com o alumínio, é considerado o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre. A maior parte aparece combinada com oxigênio, silício e enxofre, enquanto uma pequena parte ocorre no estado livre. Quase todas as rochas e solos contêm pelo menos traços de ferro (ONEIL, 1994).

Os óxidos de Fe são reduzidos ou oxidados com facilidade para outras formas e os mais importantes são FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₃. Em baixas concentrações de O₂ e pH abaixo de 7,5, ocorre a redução de Fe⁺³ para Fe⁺². Esta forma reduzida torna-se solúvel, principalmente, sob a forma de bicarbonato, ou íons de Fe⁺³ em equilíbrio com o Fe(OH)₃, após sua oxidação (ESTEVEZ, 1998).

Na água, o Fe pode encontrar-se na forma iônica ou complexada, como íon bivalente (se estiver livre de O₂ e pH<3) ou trivalente (em estado coloidal ou disperso). Em

condições de aerobiose, íons ferrosos são convertidos a íons férricos que, por sua vez, formam hidróxidos de ferro insolúveis (FRESENIUS *et al.*, 1988).

As principais fontes de obtenção de ferro são os sulfetos de ferro, como a pirita e pirrotita, no entanto o enxofre é sempre uma impureza indesejável no produto final (ILO, 1997).

Na indústria, os mais importantes compostos de ferro usados são os carbonatos, óxidos e sulfetos, que compõem os principais minérios de ferro dos quais o metal é obtido. De menor importância industrial são os compostos de cianeto, fosfetos, fosfatos e nitratos, e os compostos orgânicos de ferro, como o pentacarbonil e o ferroceno (ILO, 1997).

A quantidade de ferro presente em um solo sem interferência antropogênica depende de sua proximidade com rochas naturais e do grau de intemperismo; podem estar na forma solúvel nas águas intersticiais, adsorvido aos minerais do solo, precipitado, associado à biomassa e complexado com matéria orgânica (ALLOWAY, 1990).

Manganês (Mn)

O Mn ocorre no meio natural, geralmente, como Mn^{2+} (como cátion adsorvido, hidratado ou em solução), Mn^{3+} (muito reativo) e como Mn^{4+} (óxidos de grande estabilidade) (HYPOLITO, 1980). Essas três formas encontram-se em equilíbrio dinâmico, de modo que a maior estabilidade de Mn^{2+} ocorre em meios com condições redutoras e a valores de pH entre 4 e 7; enquanto as outras duas formas são favorecidas pela elevação de pH (8 a 9) e condições oxidantes (ALLOWAY, 1990; HYPOLITO, 1980).

O Mn é considerado elemento altamente sensível às variações de pH e Eh. Um exemplo é que o teor de Mn (total) no solo pode ser reduzido cerca de 100 vezes com a elevação de uma unidade do pH, pois a desprotonação dos grupos carboxílicos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos eleva-se, favorecendo a ligação (quelatização) entre estes e o Mn, reduzindo seu teor no solo. Além disso, a atividade dos microrganismos que oxidam o Mn^{2+} em complexos estáveis com a matéria orgânica também é mais elevada em solos com altos valores de pH (ALLOWAY, 1990; EVANGELOU; MARSI, 2001; TISDALE *et al.*, 1985).

Cobre (Cu)

Na litosfera, o teor médio de Cu é de 70 mg.kg^{-1} e nos solos, o teor encontrado normalmente varia entre 2 e 100 mg.kg^{-1} (SWAINE, citado por MELLO *et al.*, 1984). Por ser

largamente encontrado em rochas ígneas, os solos derivados deste tipo de rocha normalmente não apresentam problemas de deficiência desse elemento (MELLO *et al.*, 1984).

A contaminação dos solos por compostos contendo Cu pode derivar da utilização de materiais, tais como defensivos, resíduos agrícolas e urbanos, fertilizantes, assim como, de emissões industriais (KABATA-PENDIAS; PENDIA, 1984).

As taxas de adsorção de Cu são determinadas pelo pH, salinidade, presença de ligantes e óxidos de Fe e Mn, quelantes naturais ou artificiais e cátions competidores (MELLO *et al.*, 1984). Quando não está ligado à matéria orgânica se torna biodisponível podendo, desta forma, migrar pelo ambiente (ALLOWAY, 1990).

Níquel (Ni)

Na crosta terrestre o Ni ocupa o 22º lugar em abundância com 99 mg.kg⁻¹. Seu teor é maior nas rochas ígneas, podendo alcançar até 2.000 mg.kg⁻¹, e à medida que a acidez das rochas aumenta, ocorre redução do teor de Ni. O teor de Ni é considerado variável em função do material de origem, sendo menor em solos derivados de granitos e arenito e maior em solos desenvolvidos de rochas com elevadas quantidades do mineral serpentina (ADRIANO, 1986).

Quando relacionado com as emissões em operações de processamento de metal e pelo aumento da combustão de óleo e carvão mineral, o Ni tem se tornado um sério poluente. Além disso, a aplicação de iodo e certos fertilizantes fosfatados também pode ser importante fonte poluidora de níquel (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Cromo (Cr)

As rochas sedimentares e ígneas possuem teores de Cr na faixa de 100 mg.kg⁻¹. Embora os solos derivados de serpentina possam apresentar consideráveis teores de Cr, a maioria dos solos apresenta menos de 100 mg.kg⁻¹ e, como ocorre em compostos relativamente pouco solúveis como a cromita, em óxidos de Cr-Al-Fe ou em estrutura de argilominerais (MENGEL; KIRKBY, 1982).

Nas camadas superficiais do solo, o Cr concentra-se na forma de Cr³⁺, sendo o Cr⁶⁺ instável e rapidamente convertido a Cr³⁺ pela ação da matéria orgânica, pois esta atua como doador de elétrons nas reações redox do solo. Além disto, a matéria orgânica possibilita uma maior atividade dos microrganismos atuantes na redução do Cr⁶⁺ a Cr³⁺ (ALLOWAY, 1992).

Valores elevados de contaminação natural não são comuns e geralmente são resultantes de atividades industriais e esgotos domésticos, como verificado no solo e biota de alguns manguezais do sudeste do Brasil (BOUROTTE *et al.*, 2009).

A biodisponibilidade de metais está relacionada à forma como este metal se encontra: associado às argilas, à matéria orgânica, aos oxihidróxidos, dentre outros. Desta maneira, para se obter informações sobre a disponibilidade química e biológica dos metais, o transporte e mobilização destes no solo é preciso se avaliar a especiação dos metais. Para isto a extração sequencial, baseada na dissolução das frações, é uma das formas de se realizar esta especiação (TESSIER *et al.*, 1979).

4.5 Extração Sequencial

Cada vez mais se torna necessário o refinamento da concentração de um elemento, como por exemplo, a diferenciação de suas formas químicas numa determinada matriz (especiação). A toxicidade, a mobilidade e a biodisponibilidade de um determinado elemento metálico estão diretamente ligadas à sua especiação (OLIVEIRA, 2007).

As diferentes fases sólidas dos solos podem ser retiradas seletivamente mediante procedimentos de extração semelhantes aos utilizados em análise química de solos. Esses procedimentos podem ser reunidos em métodos para apenas separar os metais ligados à fração cristalina da biodisponível, ou, em esquemas mais elaborados, onde extrações sequenciais simples ou combinadas são utilizadas (TESSIER *et al.*, 1979).

Esse último tipo de extração é um dos métodos mais recomendados para análise detalhada da especiação do Fe e outros metais em solos, consistindo na dissolução seletiva das frações dos solos, onde se encontra as diferentes formas dos metais, com sua consequente liberação em frações que compõem o solo (TESSIER *et al.*, 1979).

Na extração sequencial uma mesma amostra é submetida a extrações contínuas, em frações definidas, onde o poder de extração aumenta a cada fração. As propriedades químicas são modificadas pelo extrator, influenciando assim, a interação do metal com a fase sólida e a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente. Com isso, pode-se observar a presença de metais em formas químicas mais lábeis (solúveis, trocáveis e associados aos carbonatos) ou mais estáveis e de menor mobilidade e,

consequentemente, biodisponibilidade (ligados aos óxidos de Fe e Mn, à matéria orgânica e residual) (TESSIER *et al.*, 1982; URE *et al.*, 1993; RAMOS *et al.*, 1994).

Em ambientes redutores, o procedimento específico para o fracionamento dos metais deriva da combinação dos métodos propostos por Tessier *et al.*, (1979), Huerta-Díaz & Morse (1990) e Fortín *et al.* (1993). A principal vantagem dessa combinação é a geração de informações, reconhecidamente, mais úteis do que a simples medida de teores totais (FARMER, 2002; RUTTEN; LANGE, 2003).

A combinação dos métodos descritos permitirá a diferenciação de seis frações operacionalmente definidas como: F1 (Fe trocável), F2 (Fe associado aos carbonatos), F3 (Fe associado à ferridrita), F4 (Fe associado à lepidocrocita), F5 (Fe associado à goethita e/ou hematita) e F6 (Fe associado à pirita) (FARMER, 2002; RUTTEN; LANGE, 2003).

A utilização da extração seqüencial, embora demande maior tempo nas análises, pode disponibilizar informações detalhadas e permitir inferências sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade física, biológica e química, mobilização e transporte dos metais (TESSIER *et al.*, 1979).

4.6 Sulfetos voláteis em meio ácido (AVS)

Os solos de manguezais apresentam, geralmente, condições redutoras que favorece a sulfato redução e, consequentemente a imobilização de determinados metais (por exemplo: Pb, Ni, Cu e Zn) com formação de sulfetos secundários. Assim, pode-se estimar a biodisponibilidade do metal a partir da quantificação destes sulfetos secundários, bem como dos metais ligados a estes sulfetos. Para tanto, utiliza-se o método dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (Acid volatile sulfides - AVS) e metais extraídos simultaneamente (Simultaneously extracted metals - SEM) (VANTHUYNE *et al.*, 2006; SILVÉRIO, 2003).

Normalmente, as maiores concentrações de AVS estarão agregadas a ambientes ricos em matéria orgânica e condições anóxicas, enquanto que os menores teores estão associados às condições inversas. O AVS é obtido por extração ácida a frio evitando-se com que ocorrer a extração do sulfeto mais resistente na forma de pirita. Dessa forma o AVS é obtido por volatilização na forma de H₂S (HAMMERSCHMIDT e BURTON, 2010).

A exposição que o manguezal sofre à variação sazonal das marés favorece a formação de minerais sulfídricos, uma vez que ambientes anaeróbicos contribuem para

formação destes sulfetos, enquanto ambientes mais óxicos ocasiona a destruição destes sulfetos tornando-os biodisponíveis (OTERO e MACÍAS, 2002).

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Áreas de Estudo

Para realizar o estudo comparativo foram estudadas três áreas de manguezais do Estado do Ceará. Destas, duas áreas são afetadas pela disposição de efluentes (Estuários dos rios Aracati e Cocó) e uma é considerada como área de preservação (Estuário do rio Timonha). As áreas de estudo são descritas a seguir:

5.1.1 Estuário do rio Jaguaribe

A bacia do rio Jaguaribe está localizada, em sua maior parte, no Estado do Ceará e é subdividida em três bacias menores: baixo Jaguaribe, médio Jaguaribe e alto Jaguaribe. A área de estudo encontra-se na bacia do baixo Jaguaribe, próxima ao município de Aracati, ocupando uma área de 75.669 km². O clima da região é caracterizado como tropical quente semiárido e a precipitação média é de 982,6 mm (IBGE, 1999).

Ao longo dos anos, o manguezal do estuário do rio Jaguaribe vem sofrendo os efeitos da exploração abusiva, representada pela derrubada de árvores para atividades salineiras, lenha, pesca predatória, e, no início da década de 80 com a instalação de viveiros para a criação de camarão. São ambientes susceptíveis à ocupação e fortemente instáveis quando submetidos à degradação (SOARES *et al.*, 2007).

Nesta região há presença de mangues em distintas fases de regeneração e desenvolvimento devido, principalmente, aos impactos associados à atividade da carcinicultura. Espécies de plantas como *Avicennia schaueriana*, *Rhizophora mangle*, *Batis maritima*, *Laguncularia racemosa* e *Conocarpus erecta* são de comum ocorrência no estuário. Nestes locais o regime de maré se destaca por ser semidiurno, com amplitudes que variam entre 1,4 e 2,6 m para as marés de quadratura e sizígia, respectivamente (TANAKA; MAIA, 2006).

5.1.2 Estuário do rio Cocó

É no Ceará, mais precisamente em Fortaleza, que se encontra o manguezal do rio Cocó. Desde sua nascente no município de Pacatuba, o curso principal da bacia do rio percorre cerca de 45 km até sua foz na costa leste do município de Fortaleza. Como cerca de

24 km percorrem esta capital, a poluição torna-se um grande prejuízo à qualidade ambiental do Cocó (SEMACE, 2006).

Ao longo de seu percurso pode-se observar intenso desenvolvimento urbano, possuindo diferentes influências antrópicas que interferem no curso natural do ambiente, havendo assim, descarga de efluentes domésticos em suas águas (MARINS *et al.*, 2002).

No entanto, embora sejam observadas alterações causadas por atividades antrópicas no ambiente, uma área de 375 ha de manguezal ainda é mantida preservada. Segundo a classificação proposta por KÖPPEN (1948), o clima dessa área é do tipo tropical chuvoso, quente e úmido, com chuvas de verão/outono e pluviometria média de 1.000 a 1.500 mm (SEMACE, 2006).

5.1.3 Estuário do rio Timonha

O manguezal em estudo sob preservação corresponde ao estuário do rio Timonha, pertencente ao Município de Barroquinha. O motivo pelo qual essa área ainda encontra-se em preservação é devido ao isolamento geográfico e ausência de grande aglomerado urbano ao redor das áreas de mangue.

O sistema estuarino do Rio Timonha está localizado no litoral noroeste do Estado do Ceará, limite com o Estado do Piauí, a aproximadamente 500 km de Fortaleza. A planície fluviomarina constituída por esse sistema ocupa uma área de 68 km² situada entre terrenos da Formação Barreiras e do Embasamento Cristalino (DIAS, 2005).

O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é do tipo tropical, quente e úmido. O período chuvoso inicia-se no mês de janeiro prolongando-se até o mês de junho, o que corresponde ao verão e outono do hemisfério sul (ANB, 1997).

A precipitação pluviométrica anual incidente sobre a área estuarina, segundo a FUNCEME, coletados nas séries históricas (1979/2004), é de aproximadamente 917 mm, sendo que cerca de 97,5% do valor dessa precipitação é referente as chuvas que ocorrem no primeiro semestre do ano. Durante os meses de estiagem o total precipitado é de aproximadamente 23 mm, enquanto que na época chuvosa esse montante é de 894 mm.

5.2 Etapas de campo

5.2.1 Amostragem dos solos

Todas as etapas de amostragem de solos foram cumpridas durante os períodos de maré baixa. A fim de que fosse possível avaliar a variação sazonal, as coletas foram efetuadas entre os meses de outubro a dezembro (período seco) e fevereiro a maio (estação chuvosa). Os pontos de coleta nos manguezais foram estabelecidos em locais com mesma posição fisiográfica e sob o mesmo tipo de vegetação.

Depois de estabelecidos os pontos de amostragem, amostras indeformadas foram coletadas utilizando-se tubos de policarbonato (0,05 m de diâmetro interno e 0,5 m de comprimento) acoplados a um amostrador de solos alagados. As amostras foram coletadas em triplicatas (3 tubos em cada ponto de amostragem), os tubos hermeticamente fechados, mantidos sob refrigeração (caixa de isopor; aproximadamente 4 °C) e transportados em posição vertical até o laboratório.

No laboratório as amostras foram seccionadas (0-0,10 e 0,30-0,40 m) e mantidas congeladas até o momento da análise. Adicionalmente, amostras deformadas dos solos de manguezais foram coletadas com um amostrador especial para substratos inundados (tubo cilíndrico de inox semi-aberto com 0,07 m de diâmetro e 0,9 m de comprimento). As amostras coletadas foram então estratificadas nas profundidades de 0-0,20, 0,30-0,50 e 0,60-0,80 m, secas ao ar, passadas por peneiras de abertura de malha de 2,0 mm e armazenadas para posterior análise.

5.2.2 Medição de Parâmetros físico-químicos

O potencial de oxi-redução (Eh) e pH de todas as amostras serão medidos no campo com aparelhos portáteis. As leituras finais de Eh, obtidas com um eletrodo de platina, serão corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV). Já as leituras de pH serão obtidas com um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrão de pH 4.0 e 7.0. As medidas serão tomadas depois de decorridos alguns minutos de equilíbrio entre as amostras e os eletrodos.

5.3 Procedimentos Analíticos

5.3.1 Extração Sequencial do Fe e metais traço

A extração sequencial permite a obtenção de dados da especiação geoquímica do Fe nos solos de manguezal. O método de fracionamento é derivado da combinação dos métodos propostos por Tessier *et al.*, (1979), Huerta-Díaz & Morse (1990) e Fortín *et al.*

(1993). Este procedimento, específico para ambientes redutores, tem como vantagem, a geração de informações, reconhecidamente, mais úteis do que a simples medida de teores totais (FARMER, 2002; RUTTEN; LANGE, 2003). A combinação dos métodos acima citados permite a diferenciação em 6 frações:

- (F1) Fe e metais trocáveis: extraído com 30 mL da solução de $MgCl_2$ 1M a pH 7,0 (ajustado com NaOH 0,1M), 30 minutos de agitação e centrifugação a 10000 rpm (4 °C), durante 30 minutos;
- (F2) Fe e metais associados a carbonatos: extraído com 30mL da solução de NaOAc 1M a pH 5,0 (ajustado com Ác. Acético concentrado), 5 horas de agitação e centrifugação sob as mesmas condições da etapa anterior;
- (F3) Fe e metais associados à ferridrita: extraído com 30 mL da solução de hidroxilamina 0,04M Ác. Acético 25% (v/v), 6 horas de agitação a 30 °C e centrifugação a 6.000 rpm por 30 minutos;
- (F4) Fe e metais associados à lepidocrocita: extraído com 30 mL da solução de hidroxilamina 0,04M Ác. Acético 25% (v/v), 6 horas de agitação a 96 °C e centrifugação a 6.000 rpm por 30 minutos;
- (F5) Fe e metais associados a óxidos de Fe cristalinos (goethita, hematita): extraído com 20 mL da solução de citrato de sódio 0,25M + bicarbonato de sódio 0,11M e 3g de ditionito de sódio, 30 minutos de agitação a 75 °C e centrifugação a 6.000 rpm por 30 minutos;
- (F6) Fe e metais associados à pirita: extraído com HNO_3 concentrado, 2 horas de agitação, centrifugação e posterior lavagem do resíduo com 15 mL de água destilada (adicionado ao volume inicial de ácido).

Antes de se proceder à extração da fração pirítica, as amostras foram mantidas sob agitação durante 16 horas com 30 mL de HF 10 M para eliminar o Fe e metais associados a fração dos silicatos e, posteriormente, durante 2 horas com 10 mL de H_2SO_4 concentrado para eliminar a porção associada à matéria orgânica. Entre cada extração o resíduo será lavado duas vezes com 20 mL de água destilada.

Por meio desta metodologia é possível a determinação do grau de piritização (DOP %, degree of piritization) do Fe que estabelece a porcentagem de Fe reativo incorporada à fração pirítica (BERNER, 1970). Neste caso, é considerado como Fe reativo o somatório do Fe extraído nas frações F1, F2, F3, F4 e F5. O cálculo de DOP é feito de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{DOP}(\%) = [\text{Fe-pirítico} / (\text{Fe-pirítico} + \text{Fe-reativo})] \times 100$$

O grau de piritização dos metais (DTMP), termo proposto por Huerta-Díaz & Morse (1990), também será obtido. Este parâmetro determina a quantidade de um determinado metal traço (Me) que foi incorporado à fração piritica. O cálculo de DTMP é feito de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{DTMP}(\%) = [\text{Me-pirítico} / (\text{Me-reativo} + \text{Me-pirítico})] \times 100$$

5.3.2 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada de acordo com a metodologia da EMBRAPA (1997) para solos salinos, utilizando-se de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio (30 volumes) para a eliminação da matéria orgânica e álcool etílico 60% para a eliminação dos sais. Posteriormente, adotou-se o método da pipeta seguido da dispersão química com hexametáfosfato de sódio (NaPO_3)₆ 0,015 mol. L⁻¹ e agitação mecânica horizontal.

5.3.3 C.O.

As determinações C.O. foram realizadas na Universidade de Santiago de Compostela, Espanha, por via seca com o equipamento LECO-CNS 2000 (Elemental carbon, nitrogen and sulphur analyzer).

5.3.4 Fração AVS

A análise do AVS foi utilizada uma solução de HCl 3M para a destilação. Os sulfetos foram extraídos de amostras úmidas em um sistema fechado sob um fluxo de nitrogênio, utilizado como gás de arraste. O H₂S foi conduzido pelo nitrogênio até um frasco contendo uma solução de 25 mL de Acetato de Zinco, na concentração de 3%. A concentração de sulfetos foi determinada com um espectrofotômetro, com um comprimento de onda de 670 nm, utilizando o método de Cline (1969). Os metais extraídos com o ácido

foram quantificados representando os metais mais facilmente extraíveis, ou seja, mais biodisponíveis (COOPER; MORSE, 1998; WILKIN; FORD, 2002)

5.3 Análises Estatísticas

Todas as variáveis estudadas foram analisadas estatisticamente por meio do emprego do programa Systat 5.0 (SYSTAT INC, 1992). Os resultados de Fe, Mn, Cu, Ni e Cr, serão submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a 5%.

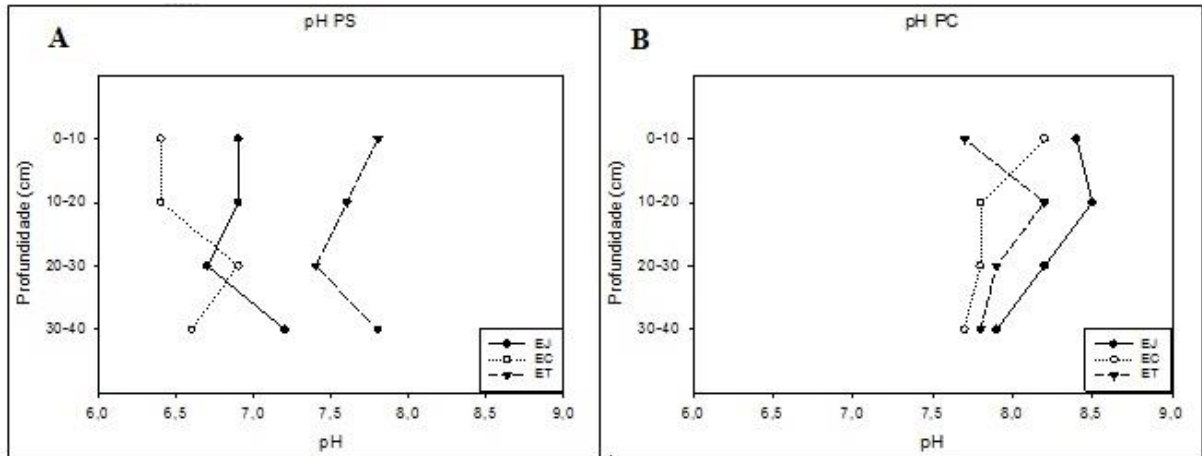
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 pH e Potencial redox (Eh)

Os valores de pH foram medidos em campo e variaram entre os períodos seco (PS) e chuvoso (PC) nas três áreas. Os maiores valores foram observados no Estuário do rio Jaguaribe (EJ), no PC variando de 7,9 a 8,5 (Figura 4b), caracterizando um solo alcalino durante o PC. Já no PS o solo encontra-se próximo à neutralidade com valores entre 6,9 a 7,2 (Figura 4a). Apesar de não ser observada uma diminuição acentuada dos valores de pH em EJ no OS, uma vez que o Eh medido é entorno de 7 vezes mais elevado do PS (Figura 5a), essa área se encontra sobre influência da atividade de carcinicultura, podendo-se inferir que essa condição ora neutra, ora alcalina seja resultante da utilização de calcário empregado no intuito de reduzir a acidez nos tanques de carcinicultura (FERNANDES e PERIA, 1995).

O manguezal do Estuário do rio Cocó (EC) apresentou elevados valores de pH no PC (entre 7,7 a 8,2; Figura 4b). No PS esta área se apresenta levemente ácida, indo de encontro aos valores de Eh que caracteriza este ambiente como anóxico ($Eh < +100$ mV) com valores de -1 a -115 mV (Figura 5a), uma vez que para que haja condições de acidez se faz necessário que o ambiente se encontre em condições óxicas ou, no mínimo, subóxicas (OTERO et al., 2009). No entanto, a presença de *Rhizophora* neste ambiente pode possibilitar a ocorrência de condições ácidas, pois seu sistema radicular é capaz de trocar O_2 com o meio, permitindo, dessa maneira, a redução do pH (FERREIRA, 2002).

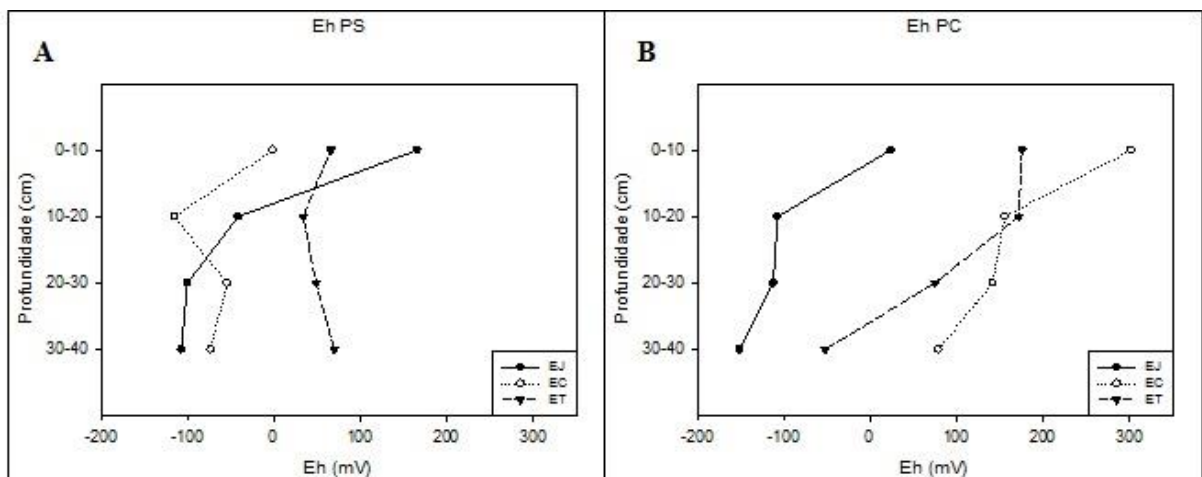
Figura 4: pH nos períodos seco (A) e chuvoso (B) para as áreas de Aracati, Cocó e Timonha.



Fonte: Autora

Os valores de pH para o manguezal do estuário do rio Timonha (ET) mostraram-se praticamente os mesmos nos dois períodos (PS: 7,4 a 7,8; PC: 7,7 a 8,2; Figura 4), de forma que ambos os períodos encontram-se sob condições subóxicas e anóxicas (PS: +34 a +70mV; PC: -52 a +176 mV; Figura 5). Infere-se portanto que esses valores de pH mais altos em condições não redutoras sejam devido à entrada de bases por meio da intrusão marinha. Além disso, o manguezal está localizado em uma área com baixa precipitação pluvial e alta evapotranspiração, favorecendo o pH elevado.

Figura 5: Eh nos períodos Seco (A) e Chuvoso (B) para as áreas de Aracati, Cocó e Timonha.



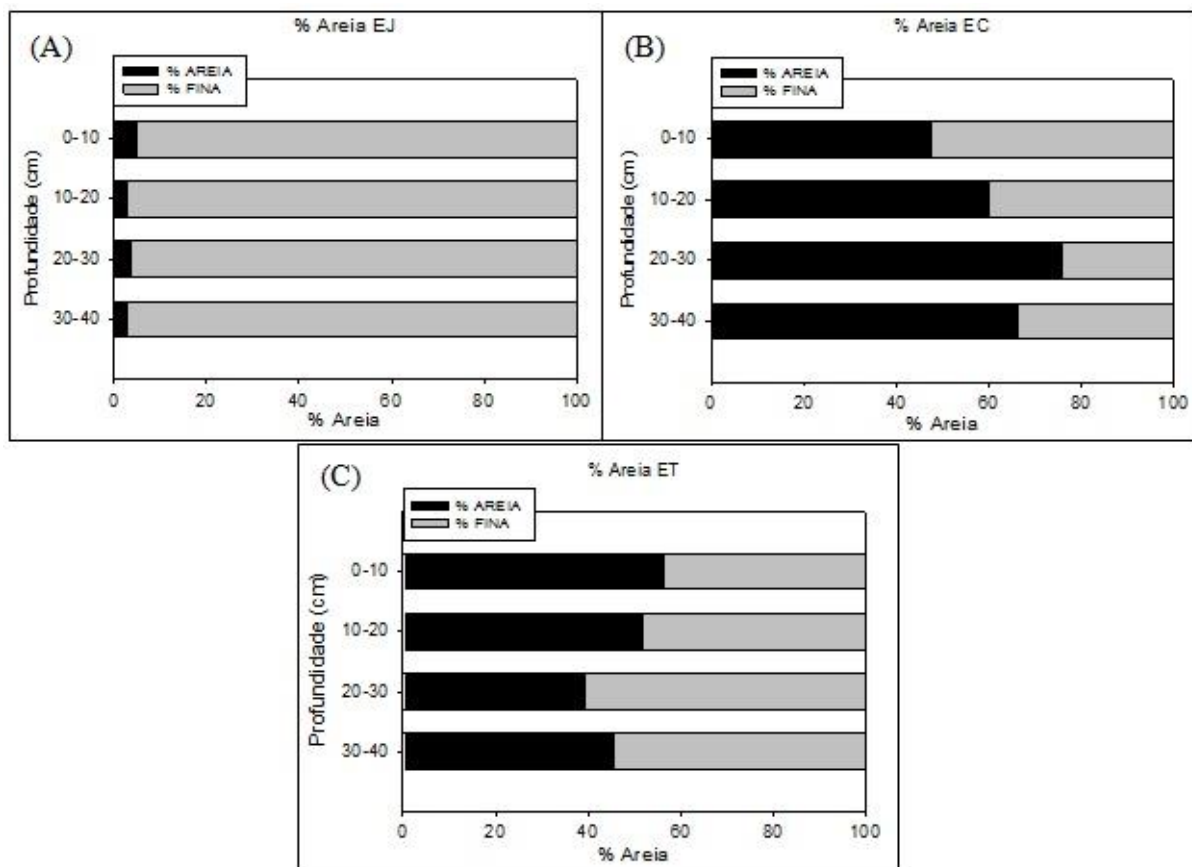
Fonte: Autora

6.2 Granulometria

Os dados da composição granulométrica demonstraram que o teor de areia variou de 2,7 a 75,8 % entre as áreas. O manguezal do estuário do Rio Cocó (EC) apresentou os maiores valores de 47,4 a 75,8% de areia (média de 62,4%) (Figura 6). Isso pode ser explicado pelo avanço constante das dunas em direção ao leito do rio, ocasionando a formação de bancos de areia que acabam sendo depositados nos manguezais e fixados pela vegetação presente neste ecossistema (MEIRELES, 2001).

Quando comparado às outras áreas, o manguezal do EJ apresentou os menores valores de areia, de 2,7 a 4,7% (com média de 3,4%). Ao longo do rio Jaguaribe há inúmeras intervenções antrópicas como, por exemplo, a construção de reservatórios e barramentos. Intervenções estas que contribuíram para a redução da vazão do rio e da sua capacidade de transportar sedimentos mais grosseiros por longas distâncias, contribuindo assim para a formação de solos mais argilosos no estuário (PANTALENA; MAIA, 2014). De fato, os valores obtidos corroboram, pois dentre todos os estuários, EJ apresentou os mais elevados valores de silte e argila (acima de 95%; Figura 6a). Isto irá influenciar na cinética de alguns elementos discutidos ao longo deste trabalho.

Figura 6: Porcentagem de areia e de materiais finos (silte e argila) em EJ (A), EC (B) e ET (C).



Fonte: Autora

No manguezal do Timonha, os valores de areia variaram entre 39,5 e 56,4%, com uma média de 48,2% (Figura 6C). Na morfologia deste ecossistema existem extensos bancos de areia tanto nas margens, como no leito do rio. Além disto, o sistema estuarino do Timonha tem grande influência dos sedimentos da Formação Barreiras, sendo constituídos predominantemente por arenitos argilosos, conglomerados e nódulos lateríticos (CPRM, 2003; DIAS, 2005).

6.3 Carbono orgânico (C.O.)

Os teores de C.O. seguem praticamente o mesmo padrão para todos os estuários estudados, uma vez que, como esperado, no PC os valores foram mais elevados (> 2,7%; Tabela 1). Isto é reflexo da maior produção de biomassa em épocas de elevadas quantidades de água no ambiente, bem como a matéria orgânica que aporta nos solos de manguezal, demora a se mineralizar devido ao estado hidromórfico do solo.

Já em PS por ter menores conteúdos de água no ecossistema, a decomposição aeróbica é favorecida e com isto, há menores teores de C.O. (<4,4%; Tabela 1) em todos os estuários estudados.

No entanto, foi observado que em EC os teores de C.O. não seguiram o mesmo padrão das demais amostras do PS e PC, pois houve diminuição dos teores no PC. Isto pode ter ocorrido devido à atividade de bioturbação. Araújo Junior *et al.* (2012) afirmam que na confecção de tocas, os caranguejos promovem a aeração do solo e, conseqüentemente, favorece a mineralização da M.O.

Tabela 1: Teores de carbono orgânico nos períodos seco e chuvoso dos estuários estudados.

Área	C.O. (%)			
	PS		PC	
	Profundidade (cm)			
	0-10	30-40	0-10	30-40
EJ	3,22	3,44	6,59	3,94
EC	4,13	4,49	5,82	2,88
ET	2,83	2,58	3,25	2,73

6.4 Fracionamento do Fe

No que diz respeito ao fracionamento do Fe, este apresentou interação significativa entre área e profundidade no PS (Tabela 2) nas frações trocável (F1) e associada aos carbonatos (F2).

Tabela 2: Teste de comparação de médias do Fe para o período seco (PS) nas frações trocável (F1) e associada aos carbonatos (F2).

Área	Fe PS ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)					Médias
	F1			F2		
	Profundidade (cm)		Médias	Profundidade (cm)		
0-10	30-40	0-10		30-40		
EJ	0,00bB	0,00bB	0,00	0,28bA	0,07bB	0,17
EC	0,05bB	0,04bB	0,04	0,10bA	0,08bA	0,09
ET	1,02aA	0,47aA	0,75	0,49aA	0,13aA	0,31
Médias	0,36	0,17		0,29	0,09	

Médias seguidas por letras diferentes minúsculas na coluna e maiúsculas na linha diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O ET apresentou os maiores valores dentre as três áreas tanto na fração F1 quanto na fração F2 na camada superficial e subsuperficial, 0-10 e 30-40 cm respectivamente (Tabela 2). Em relação à fração trocável, os maiores teores de ferro podem ser associados aos teores de C.O. ($> 2,5\%$; Tabela 1), associado com a predominância de material fino ($>50\%$, Figura 6C), que favorece a maior capacidade de troca catiônica (CTC) e, conseqüentemente maior adsorção deste metal. Já a fração associada aos carbonatos (Tabela 1), pode ter relação direta com o pH alcalino, inferindo-se maior participação dos carbonatos.

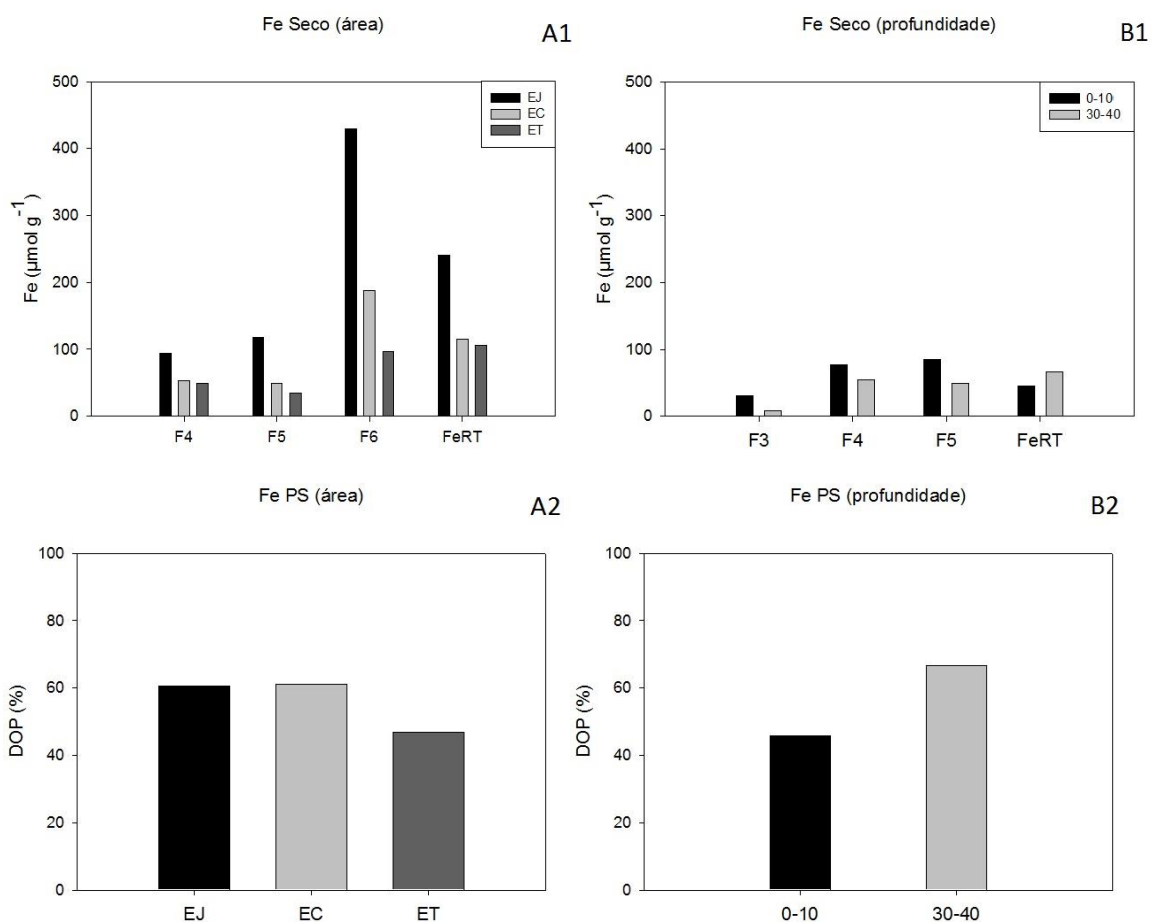
De fato, em superfície onde há maior acúmulo de sais, devido à maior evapotranspiração, o pH torna-se mais elevado e há maior fixação do Fe ($> 0,4 \mu\text{mol.g}^{-1}$; Tabela 2). Este comportamento pôde ser observado em todos os estuários estudados no PS.

Já para as frações de Fe associado à lepidocrocita, aos óxidos de Fe cristalinos e à pirita, juntamente com o Fe reativo e o DOP tanto área quanto profundidade foram significativas separadamente (Figuras 7A e 7B). Enquanto na fração associada à ferridrita apenas profundidade foi significativa (Figura 7B).

Os teores de ferro pirítico foram elevados (entre 100 e 400 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; Figura 7A1) em todos os estuários estudados no PS (Figura 7A1), fato não esperado para o período com menor teor de água. No entanto, os valores de Eh mostram que é possível este comportamento, uma vez que o solo se encontrava em condições anóxicas (Figura 5) no momento da coleta.

O segundo maior teor de ferro extraído em todos os estuários no PS está relacionado com o Fe reativo (entre 50 e 190 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; Figura 7A1). Assim, pode-se perceber que ainda existe um grande potencial para formar pirita, uma vez que há Fe disponível para este processo.

Figura 7: Fracionamento do Fe para o período seco (PS) dos valores significativos



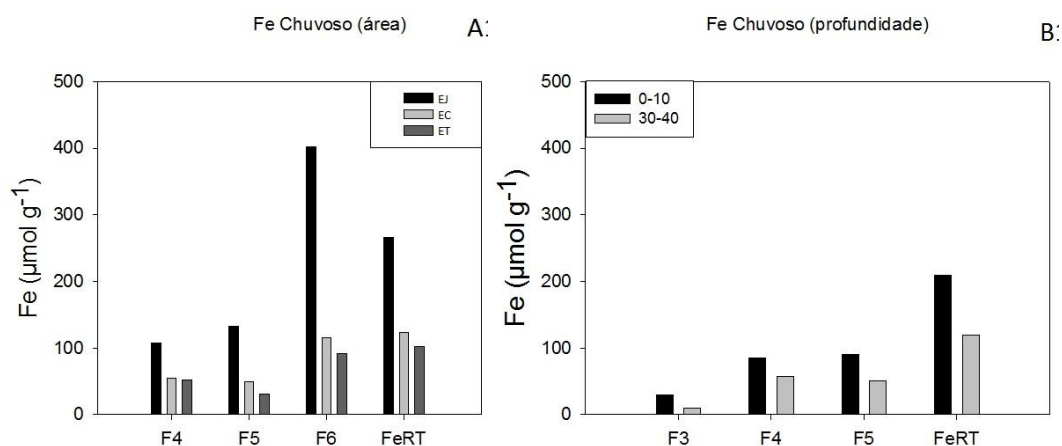
Fonte: Autora

Já as demais frações no PS estão relacionadas com os óxidos (lepidocrocita e goethita), principalmente em superfície (Figura 7B1). Isto ocorre devido à proximidade desta camada com a atmosfera, e com isto maior interação com o oxigênio favorecendo a gênese dos óxidos de ferro.

Em relação ao DOP (Figura 7A2) não houve diferença significativa para as áreas estudadas. No entanto, quando comparado em profundidade de todas as áreas estudadas, o DOP foi maior na camada de 30-40 cm (Figura 7B2), indicando que em subsuperfície as condições físico-químicas são favoráveis a piritização.

No PC não houve interação entre área e profundidade e as frações F2 e DOP não apresentou significância para nenhuma das variáveis testadas. A significância com relação às áreas foi apresentada nas frações F1, F4, F5, F6 e FeRT (Figura 8A). Já a profundidade foi significativa nas frações F1, F3, F4, F5 e FeRT (Figura 8B).

Figura 8: Fracionamento do Fe para o período chuvoso (PC) dos valores significativos



Fonte: Autora

Como esperado o ferro pirítico foi elevado em todas as áreas no período chuvoso (entre 100 e 400 µmol.g⁻¹; Figura 8A) e similar aos valores obtidos para o PS (Figura 7A1). Este comportamento praticamente idêntico do PS também foi verificado quando comparadas as profundidade dos solos de todos os estuários no PC (Figura 8B).

6.5 Fracionamento do Mn

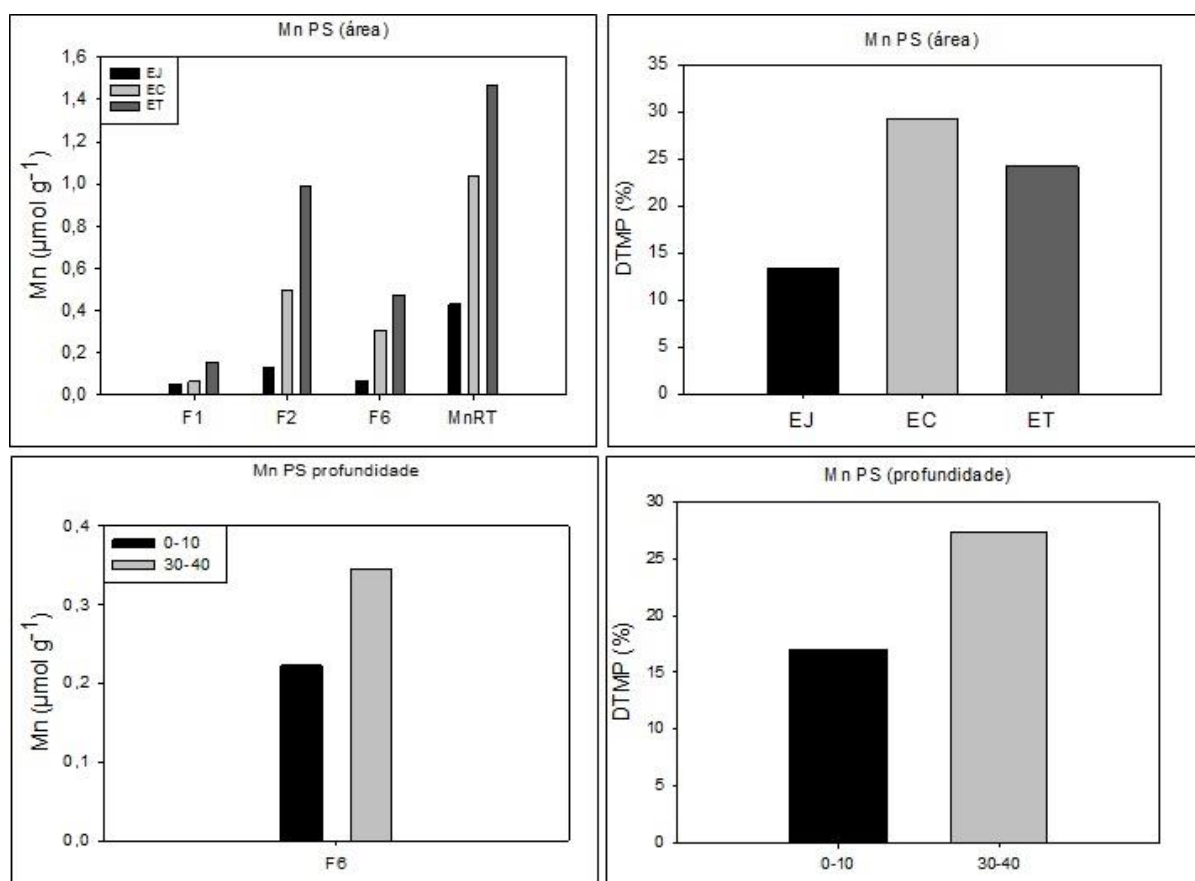
No fracionamento do Mn não houve interação entre área e profundidade em nenhum dos períodos (seco e chuvoso). Durante o PS nas frações trocável (F1), associada ao carbonato (F2), associada à pirita (F6), o Manganês reativo (MnRT) e o grau de piritização (DTMP) apenas a variável área se mostrou significativa (Figura 9). Enquanto a variável profundidade foi significativa apenas para as frações F6 e DTMP (Figura 9).

Os maiores teores de Mn foram encontrados nos três estuários na fração ligada aos carbonatos no PS (Figura 9). Isto se deve a redução do Mn que ocorre após a redução do Fe (MORSE & LUTHER, 2000), o que proporciona maior disponibilidade deste último para a formação da pirita do que o Mn. Isto explica os baixos teores de Mn extraído da fração F6 (Figura 9). Como o ambiente encontra-se anóxico mesmo no PS, não favorece a formação dos óxidos de Mn, permitindo assim sua associação com os carbonatos (BÖTTCHER, 1998; Figura 9).

Já o grau de piritização (DTMP) foi significativamente maior para EC (29,13 %), indicando menor participação do Mn reativo (aproximadamente 30%; Figura 9). Estes baixos valores de DTMP indica que não há favorecimento da incorporação do Mn na formação de pirita, uma vez que este elemento é precipitado primeiramente na forma de carbonatos. BÖTTCHER, 1998).

Quando comparadas as concentrações de Mn na fração pirítica, foram observados os maiores valores (entorno de $0,35 \mu\text{mol.g}^{-1}$; Figura 9) em subsuperfície de todos os estuários estudados, uma vez que a gênese da pirita é favorecida em condições anóxicas ocorrentes nas camadas mais profundas do solo. Refletindo assim nos valores de DTMP em profundidade (entorno de: 16% de 0-10cm; 27% de 30-40cm).

Figura 9: Fracionamento do Mn para o período seco (PS).

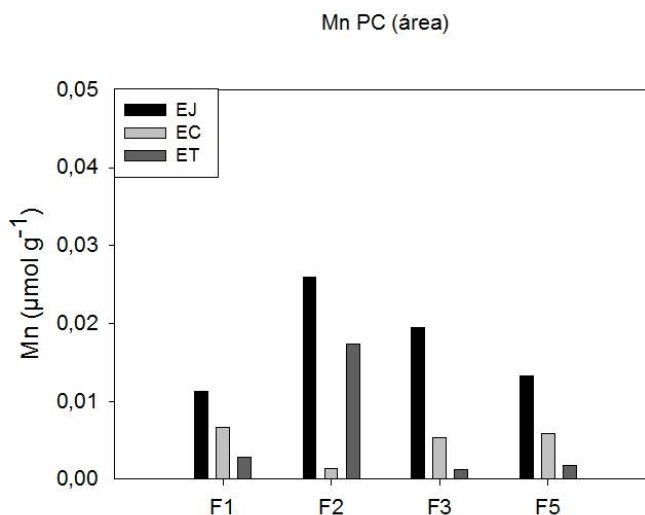


Fonte: Autora

Já no período chuvoso as maiores concentrações de Mn foram verificadas nas frações dos óxidos, carbonatos e trocável no EJ. Quanto aos óxidos de Fe o ambiente contribui para formação de ferridrita, que por sua constituição menos cristalina é favorecida

pela elevada umidade e elevados teores de C.O. (entre 3,9 e 6,6%; Tabela 1). Além disto, o Mn pode ser facilmente adsorvido nos sítios de troca da fração argila que predomina nessa área, corroborando com os valores de Mn obtidos na fração F1 (Figura 10).

Figura 10: Fracionamento do Mn para o período chuvoso.



Fonte: Autora

6.6 Fracionamento do Cu

O cobre (Cu) apresentou interação entre área e profundidade no período seco (PS) apenas na fração associada à ferridrita (F3) (Tabela 2). Na camada superficial (0-10 cm) os valores não diferiram estatisticamente entre si. As maiores concentrações foram encontradas no ET em subsuperfície (30-40 cm), situação similar à encontrada no Mn associado à ferridrita.

Tabela 3: Teste de comparação de médias do Cu para o período seco (PS) na fração associada à ferridrita (F3).

Cu PS ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			
Área	F3		Médias
	Profundidade (cm)		
	0-10	30-40	
EJ	0,02aA	0,01aB	0,02
EC	0,01aA	0,02aB	0,01
ET	0,01aB	0,07aA	0,04
Médias	0,02	0,03	

Médias seguidas por letras diferentes minúsculas na coluna e maiúsculas na linha diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

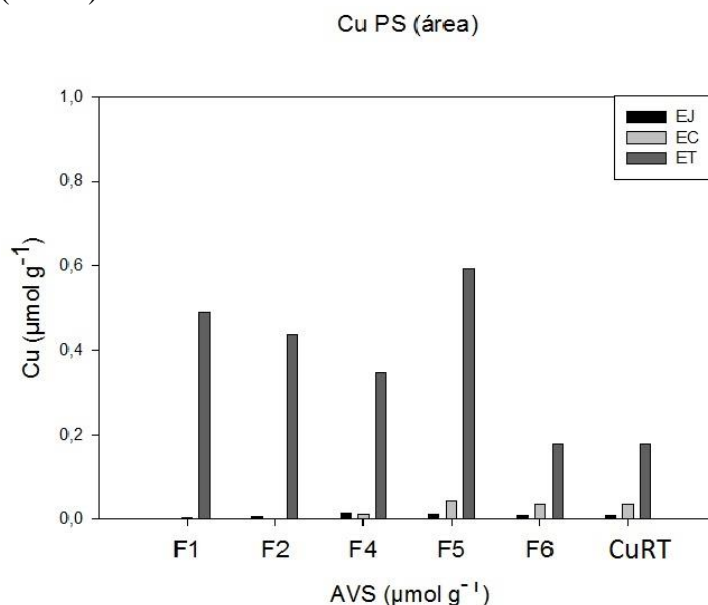
Cu SECO

Área	F3		Médias
	Prof		
	0-10	30-40	
Aracati	0,0242aA	0,0129bA	0,01855
Cocó	0,0108aA	0,0183bA	0,0146
Timonha	0,0142aB	0,0712aA	0,0427
Média	0,0164	0,0341	

Nas demais frações (F1, F2, F4, F5, F6 e CuRT), com exceção do grau de piritização (DTMP) que não apresentou significância para nenhuma das variáveis, apenas área mostrou-se significativa (Figura 11).

Dentre as três áreas avaliadas, o Estuário do Rio Timonha (ET) apresentou teores mais significativos em todas as frações, principalmente na fração associada à goethita (F5). Metais como o Cu podem ser sequestrados no interior das estruturas dos óxidos de Fe, seja pela adsorção na superfície dos óxidos ou mesmo pela interação das fases solução e sólida (MARTINÉZ; McBRIDE, 1998). Infere-se que as condições anóxicas em que se encontrava o solo no momento da coleta pode ter favorecido a formação de óxidos de Fe pouco cristalinos, o que explicaria as concentrações elevadas na fração F5.

Figura 11: Comparação entre áreas no fracionamento do Cu para o período seco nas frações trocável (F1), associada aos carbonatos (F2), à lepidocrocita (F4), à goethita (F5), à pirita (F6) e o cobre reativo (CuRT).



Fonte: Autora

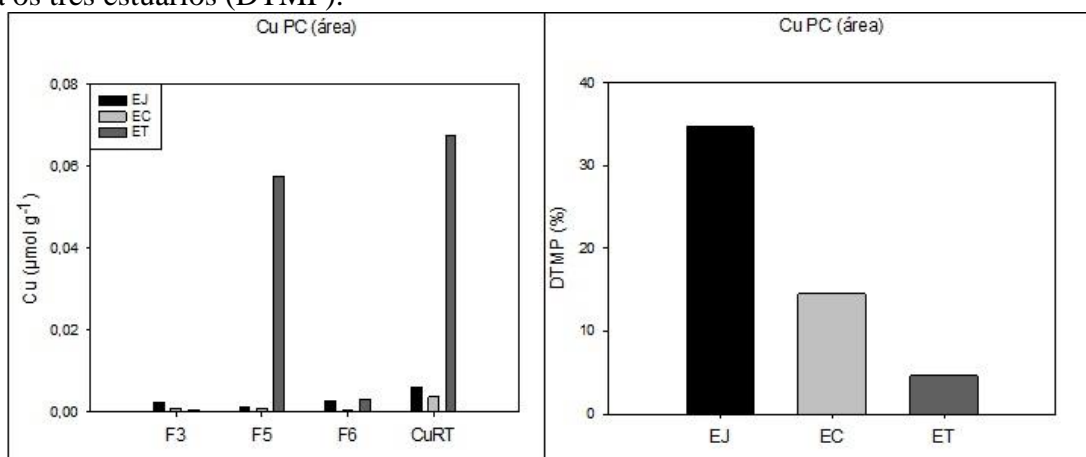
Para o período chuvoso apenas a área mostrou-se significativa nas frações associada à ferridrita, à goethita e à pirita, bem como no cobre reativo e no grau de piritização

(Figura 12). Em relação às outras áreas o ET apresentou teores de Cu significativamente maiores. O Eh (Figura 5) evidenciado nesta área favorece a formação de óxidos que incorporam o Cu em sua estrutura.

Quanto ao grau de piritização do período chuvoso (Figura 12), nota-se que a grande parte de Cu no EJ (DTMP entorno de 35%) já está incorporada na fração pirítica quando comparado aos demais estuários. O DTMP do ET (entorno de 5%; Figura 12) e a elevada concentração de CuRT (acima de $0,06 \mu\text{mol g}^{-1}$; Figura 12) indica que ainda existe um potencial para a incorporação deste elemento na pirita.

Cu SECO			
Área	F3		Médias
	Prof		
	0-10	30-40	
Aracati	0,0242aA	0,0129bA	0,01855
Cocó	0,0108aA	0,0183bA	0,0146
Timonha	0,0142aB	0,0712aA	0,0427
Média	0,0164	0,0341	

Figura 12: Comparação entre áreas no fracionamento do Cu para o período chuvoso nas frações associada à ferridrita (F3), associada à goethita (F5), à pirita (F6) e grau de piritização para os três estuários (DTMP).



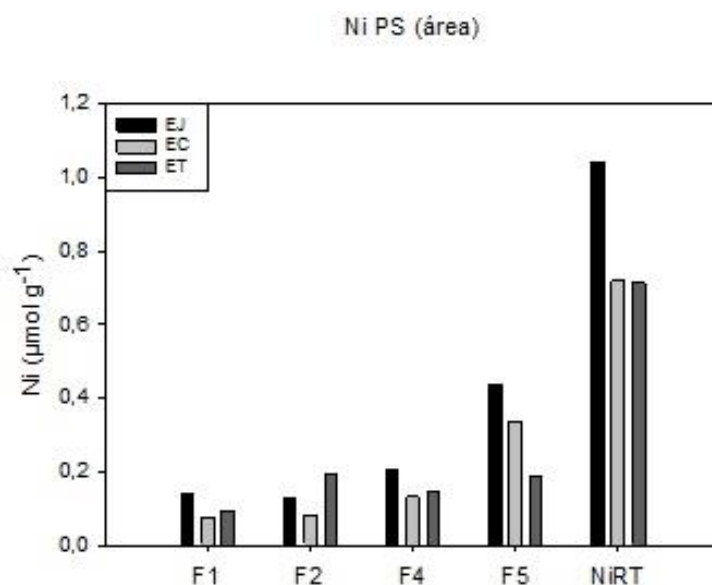
Fonte: Autora

6.7 Fracionamento do Ni

No fracionamento do Níquel (Ni), para o período seco (PS), apenas área foi significativo nas frações trocável (F1), associada aos carbonatos (F2), à lepidocrocita (F4), à goethita e hematita (F5) e à pirita (F6), bem como no níquel reativo (NiRT) (Figura 13).

O Ni extraído da fração à goethita foi maior em todos os estuários (aproximadamente EJ= 0,43 $\mu\text{mol g}^{-1}$; EC= 0,38 $\mu\text{mol g}^{-1}$; ET= 0,18 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Figura 13), bem como o NiRT (1,04 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Figura 13). Os valores do Ni no EJ podem ser atribuídos á atividade de produção agrícola dos perímetros irrigados situados ao longo da bacia do rio Jaguaribe, de forma que o Ni é encontrado em produtos agrícolas, como os fertilizantes (ONOFRE *et al.*, 2007), contribuindo para o incremento deste metal traço no ecossistema.

Figura 13: Comparação entre áreas no fracionamento do Ni para o período seco nas frações trocável (F1), associada aos carbonatos (F2), à lepidocrocita (F4), à goethita (F5) e níquel reativo (NiRT).



Fonte: Autora

Assim como no PS, o PC, em todos os estuários, também apresentou maiores valores do Ni na fração ligada aos óxidos, principalmente à goethita (Tabela 4), reflexo das condições óxicas neste período (Figura 5), favorecendo a incorporação do Ni nestes argilominerais. Este processo é evidenciado quando comparado os valores de superfície (EJ= 0,47 $\mu\text{mol g}^{-1}$; EC= 0,36 $\mu\text{mol g}^{-1}$; ET= 0,22 $\mu\text{mol g}^{-1}$) e subsuperfície (EJ= 0,39 $\mu\text{mol g}^{-1}$; EC=EP= 0,29 $\mu\text{mol g}^{-1}$) dos solos dos três estuários (Tabela 4), de forma que quanto mais próximo da superfície do solo, maior a participação do oxigênio na pedogênese deste ambiente.

Tabela 4: Teste de comparação de médias do Cu para o período chuvoso (PC) na fração associada aos carbonatos (F2), à lepidocrocita (F3) e à goethita e hematita (F5)

Área	Ni PC ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		
	F2	F3	F5

	Profundidade (cm)			Profundidade (cm)			Profundidade (cm)		
	0-10	30-40	Médias	0-10	30-40	Médias	0-10	30-40	Médias
Aracati	0,26A	0,29A	0,27	0,14A	0,12A	0,13	0,47	0,39	0,43
Cocó	0,23A	0,12B	0,17	0,12A	0,07B	0,09	0,36	0,29	0,33
Timonha	0,20A	0,22A	0,21	0,10B	0,19A	0,13	0,22	0,29	0,26
Média	0,23	0,21		0,12	0,11		0,35	0,33	

Médias seguidas por letras diferentes minúsculas na coluna e maiúsculas na linha diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

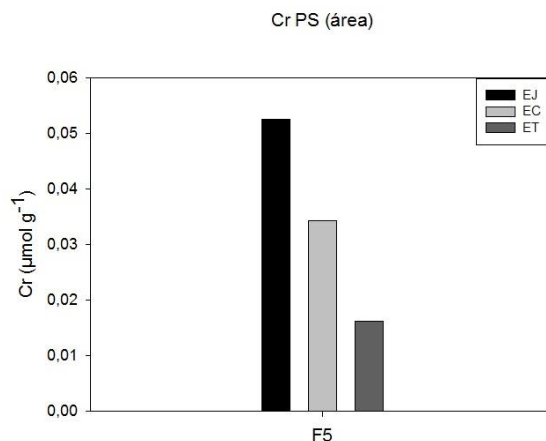
Cu SECO			
Área	F3		Médias
	Prof		
	0-10	30-40	
Aracati	0,0242aA	0,0129bA	0,01855
Cocó	0,0108aA	0,0183bA	0,0146
Timonha	0,0142aB	0,0712aA	0,0427
Média	0,0164	0,0341	

6.8 Fracionamento do Cr

O cromo (Cr) apresentou concentrações detectáveis pela absorção atômica apenas na fração associada à goethita. No PS apenas a variável área foi significativa, enquanto no PC nenhuma das variáveis apresentou significância a 5% de probabilidade. Os baixos valores detectados pode ser devido a uma das etapas da extração sequencial que descarta o extrato proveniente da M.O. (pré-tratamento pra F6), já que o Cu tem forte afinidade pela M.O (WHO, 1988).

Dentre as três áreas, as concentrações de Cr no EJ foram maiores que nas outras duas áreas ($0,05 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Figura 15), o que pode ser explicado pelo emprego de insumos utilizados na prática da carcinicultura neste estuário, assim como fertilizantes e algicidas, ricos em metais como o Zn e Cr (BOYD; MASSAUT, 1999).

Figura 15: Comparação entre áreas no fracionamento do cromo (Cr) para o período seco na fração associada à goethita (F5).



Fonte: Autora

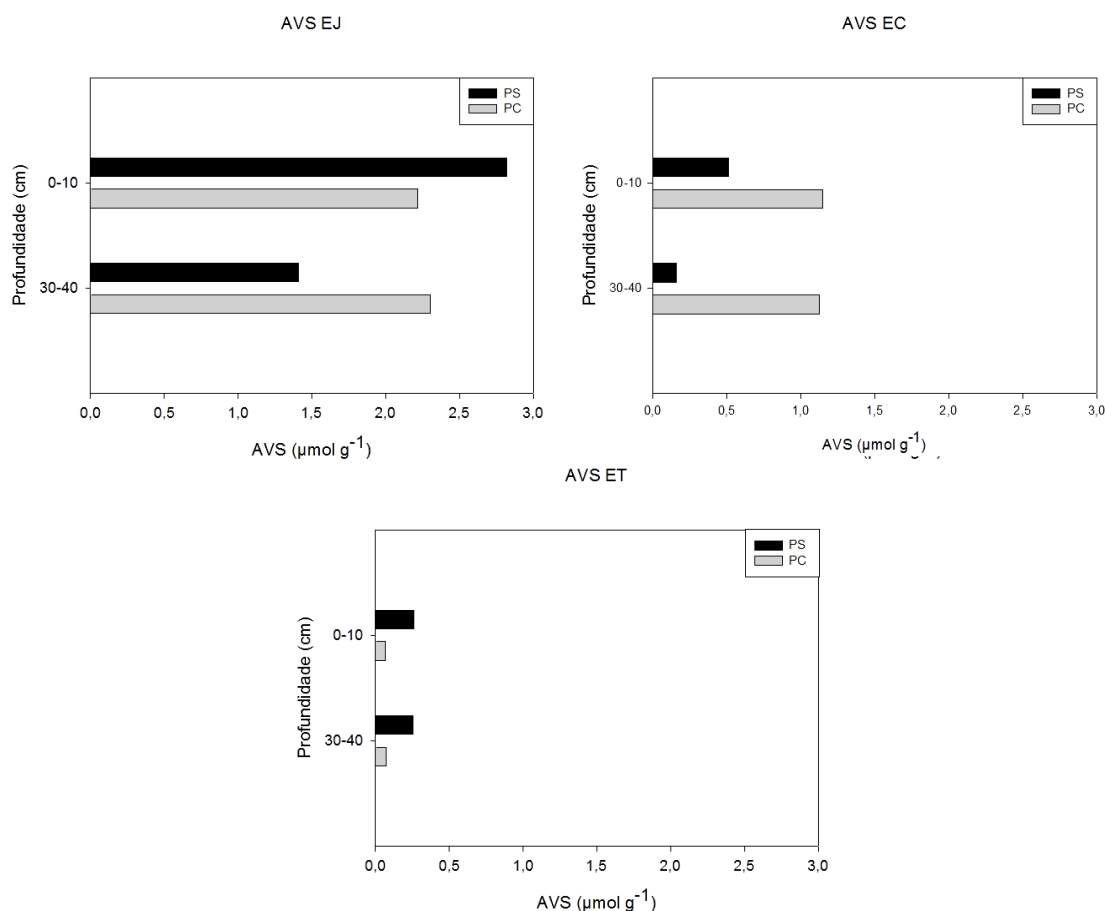
6.9 AVS e Metais Extraíveis

Os valores de AVS variaram entre 0,07 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a 2,82 $\mu\text{mol g}^{-1}$ nas três áreas estudadas, onde os mais elevados foram observados no manguezal do EJ, principalmente, em superfície (0-10 cm), seguido do EC que apresentou maiores valores em subsuperfície e ET (Figura 16).

Algumas condições podem influenciar na formação de sulfetos nos manguezais, como a presença de matéria orgânica, o pH e o Eh. Este último é um dos fatores preponderantes na dinâmica da fração AVS, pois em condições anóxicas (Eh -100 mV) há um favorecimento para a formação desses sulfetos (QUINÁGLIA. 2012). Condições estas que são encontradas em EJ, principalmente no período seco (Figura 5).

Além disto, o Fe-reativo também é um importante condicionador para a formação desta fração (LAMBAIS *et al*;2008). Isso ficou bem evidenciado em EJ, que apresentou maiores concentrações de Fe-reativo tanto para PS (Figura 7) quanto para o PC (Figura 8), bem como maiores concentrações de AVS (Figura 16).

Figura 16: AVS nos solos de manguezais dos EJ, EC e ET.



Fonte: Autora

As concentrações médias do ΣSEM (Mn + Cu + Cr) são apresentadas na Tabela 5 e a variabilidade dos dados estão descritos na Tabela 5 e mostra que para o Mn a maior concentração ($2,04 \mu\text{mol g}^{-1}$) foi observada em superfície no estuário do ET no PC e a menor concentração ($0,29 \mu\text{mol g}^{-1}$) no estuário do EC em superfície. Os valores de Cu variaram entre $5,70 \mu\text{mol g}^{-1}$, encontrado no estuário do EC em superfície e no PC, e $0,13 \mu\text{mol g}^{-1}$ no ET em superfície no PS. Isto se deve ao fato de que o EC recebe grandes descargas de esgotos domésticos ao longo do seu percurso, que possuem significativas quantidades de Cu (JENKINS; RUSSEL, 1994). Para o Cr os valores mantiveram-se baixos (média de $0,05 \mu\text{mol g}^{-1}$) em todas as áreas e nos dois períodos (PS e PC) (Tabela 5).

Tabela 5: Concentração média de SEM em solos dos EJ, EC e ET durante os períodos seco e chuvoso.

Área	Prof. (cm)	SEM-Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		SEM-Cu		SEM-Cr ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		SEM-Metals ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	
		Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso
EJ	0-10	0,87	1,60	0,37	0,23	0,04	0,04	1,28	1,88
	30-40	0,72	1,50	0,19	0,35	0,05	0,03	0,96	1,88

EC	0-10	0,38	0,29	2,88	5,70	0,04	0,05	3,30	6,04
	30-40	0,37	0,40	0,49	1,54	0,04	0,04	0,90	1,98
ET	0-10	1,61	2,04	0,13	2,02	0,06	0,07	1,80	4,13
	30-40	1,58	1,48	1,02	1,24	0,05	0,05	2,65	2,77

Quase a totalidade das áreas apresentou maior acúmulo de metais em superfície (0-10 cm), independente do período (PS ou PC) analisado. O que significa que a sazonalidade não está interferindo na concentração de metais em praticamente todas as áreas estudadas (Tabela 5).

8. CONCLUSÕES

A dinâmica do Fe teve influência tanto da sazonalidade como da profundidade do solo, o que mostra a importância da presença de umidade, principalmente, na formação dos óxidos e hidróxidos de ferro e na gênese da pirita.

Assim como o ferro, a dinâmica do Mn teve influência da sazonalidade, com destaque na fixação aos carbonatos no período seco e na fração trocável, carbonatos e óxidos no período chuvoso.

Quanto ao cobre e ao níquel não sofreram influência da sazonalidade, mostrando-se em ambos os períodos fixados à goethita. O cromo na maioria das frações apresentou valores abaixo do limite de detecção do aparelho, com exceção a traços deste elemento ligado à fração associada a goethita.

A formação de sulfetos foi favorecida durante o período seco, principalmente no período seco no EJ. Já a concentração dos metais extraídos não foi influenciada pela sazonalidade em quase todas as áreas.

REFERÊNCIAS

- ABCCAM, 2013. Balança Comercial de Pescado. Disponível em: <<http://abccam.com.br/site/wp-content/uploads/2013/10/abcc%20-%20balana%20comercial%20setembro%202013.pdf>>. Acesso em: 15 set.2014.
- ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York: **Springer-Verlag**, 1986. 533 p.
- ALONGI, D.M. Coastal ecosystems processes. **CRC Press**, Boca Raton, 1997.
- ALONGI, D.M. Present state and future of the world's mangroves forests. **Environmental Conservation**, v. 29, p. 331-349, 2002.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York: **John Willey**, 1990. p.100-121.
- ANB - ÁGUAS DO NORDESTE DO BRASIL. Governo do Estado do Ceará – Secretaria dos Recursos Hídricos. **Estudo de Impacto Ambiental do Açude Público Itaúna**. Fortaleza. 1997.
- ARAÚJO JUNIOR, J. M. C. ; Otero, X. L. ; MARQUES, A. G. B. ; Nóbrega, G.N. ; Silva, J. R. F. ; Ferreira, T. O. . 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. -, p. -, 2011.
- BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal Science**, v.268, p.1-23, 1970.
- BÖTTCHER, M. (1998): Manganese (II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite-calcite solid solutions from aqueous solutions. *Mar. Chem.*, 62 (3-4), 287-297.
- BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.; ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. Natural Occurrence of Hexavalent Chromium in a Sedimentary Aquifer in Urania, State of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.81, n.2, p. 227- 242, 2009.
- BOYD, C. E.; MASSAUT, L. Risks associated with the use of chemicals in pond aquaculture. **Aquacultural Engineering**, v. 20, 113-132p. 1999.
- CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Introduccion a La ecologia Del manglar. Montevideo: **Oficina Regional de Ciencia y Tecnologia de la Unesco para America Latina y El Caribe**, 109p. 1983.
- CPRM - COMPANHIA DE PESQUISAS DE RECURSOS MINERAIS. **Atlas Digital de Geologia e Recursos Minerais do Ceará**. CD-ROM. Fortaleza. 2003.
- COMBER, S.D.W. Heavy Metals Entering Sewage - Treatment Works from Domestic Sources. **Journal Chart. Inst. Water Environment**, v. 10 (2), p. 137-142. 1996.

DEWALT, B.; VERGNE, P. Shrimp Aquaculture Development and the Environment: People, Mangroves and Fisheries on the Gulf of Fonseca, Honduras. **World Development.**, vol. 24, n. 7, p. 1193-1208. 1996.

DIAS, C. B. Dinâmica do sistema estuarino Timonha / Ubatuba (Ceará-Brasil): considerações ambientais. Fortaleza. **Dissertação**. Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais. Universidade Federal do Ceará. 146p. 2005.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; CARISON A.R., ANKLEY, G.T. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. **Environmental Science Technology**, v.26, p. 96-101, 1992.

ESTEVEZ, F.A. Fundamentos de Limnologia. 2. ed. Rio de Janeiro: **Editora Interciência**, 602p, 1998.

EVANGELOU, V.P.; MARSI, M. Composition and metal ion complexation behaviour of humic fractions derived from corn tissue. **Plant Soil**, v. 229, p. 13-24, 2001.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION UNITED NATIONS. **Mangroves of Africa 1980-2005**. Forest Resources Assessment Programme Working. Paper 135. Rome-Italy, 2007.

FERNANDES, A. J.; PERIA, L. C. S. Características do ambiente. In: Yara Schaeffer – Novelli (Ed.) Manguezal: Ecosistema entre a terra e o mar. São Paulo: Caribbean ecological research, 1995, pp.13-15.

FARMER, J.G. Methodologies for soil and sediment fractionation studies. Ph. Quevauviller (Ed.). **Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 2002. 303pp.

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

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

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

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

FRESENIUS, W.; QUENTIN, K.E.; SCHNEIDER, W. Water analysis a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance. Berlin: **Springer-Verlag**, 804 p, 1988.

GIRI, C., OCHIENG, E., TIESZEN, L.L., ZHU, Z., SINGH, A., LOVELAND, T., MASEK, J., DUKE, N. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. **Global Ecology and Biogeography**, v. 20, p.154-159, 2011.

HAMMERSCHMIDT, C. R., G. A. BURTON, Jr. (2010) Measurements of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals are irreproducible among laboratories. **Environmental Toxicology & Chemistry**. v 29, 1453–1456.

HARBISON, P. Mangrove Muds - a sink and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, n.6, p. 246-250. 1986.

HERZ, R. **Manguezais do Brasil**. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 227 p. 1991.

HYPOLITO, R.. Criptomelana-Síntese e Estabilidade. **Tese (Livre Docência)** - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p, 1980.

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

HUERTA-DÍAZ, M.A & MORSE, J.W., Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.56, p. 2681-2702, 1992.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Renováveis – **Diagnóstico da Carcinicultura no Estado do Ceará, relatório final**. Diretoria de Proteção Ambiental (DIPRO), Diretoria de Licenciamento e Qualidade Ambiental (DILIQ) e Gerência Executiva do Ceará (GEREX-CE). Vol. I (textos), 177p. 2005.

ILO - INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. Metals: chemical properties and toxicity. In: Encyclopaedia of occupational health and safety. 4th ed. **Geneve**, v. 3, p. 63.1-63.68, 1997.

JENKINS, D.; RUSSEL, L.L., Heavy Metals Contribution of Household Washing Products to Municipal Wastewater. **Water Environmental Research**, 66: 805. 1994.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants Boca Raton: **CRC Press**, 315p. 1984.

KJERFVE, B.; LACERDA, L.D. Mangroves of Brazil. In: L.D. Lacerda. Conservation and Sustainable Utilization of Mangrove Forests in Latin America and Africa Regions. **Mangrove Ecosystems technical reports**, vol.2, p. 245-272. 1993.

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

KRISTENSEN E., KING G.M.; BANTA G.T.; HOLMER M.; JENSEN M.H.; HANSEN K.; BUSSARAWIT N. Acetate turnover, sulfate reduction and carbon metabolism in sediments of the Ao Nam Bor mangrove, Phuket, Thailand. **Marine Ecology Progress Series**, Amelinghausen, v. 109, p. 245-255. 1994.

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

LABOMAR/UFC. **Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil: Avaliação das áreas de manguezais dos estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco**. Fortaleza: LABOMAR, 62p. 2005.

LACERDA L.D. Biogeochemistry of heavy metals and diffuse pollution in mangrove ecosystems. **ISME**, Okinawa, 65 p. 1998.

LACERDA, L.D.; ITTEKKOT, V.; PATCHINEELAM, S.R. Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between rhizophora and Avicennia soils in Southern Brazil. **Estuarine, Coastal & Shelf Science**, v.40, p.713-720, 1995.

LACERDA, L.D. Estimativas de cargas de nitrogênio, fósforo e metais pesados de interesse ambiental para as bacias inferiores do litoral do Estado do Ceará. Zoneamento Ecológico Econômico do Litoral do Estado do Ceará, 84p. 2005, Disponível em: <www.semace.ce.gov.br/programas/zee>. Acesso em: 29 ago. 2013.

LAMBAIS, M. R.; OTERO, X. L.; CURY, J. C. **Bacterial communities and biogeochemical transformations of iron and sulfur in a high saltmarsh soil profile**. *Soil Biology & Biochemistry* v 40 p. 2854–2864, 2008.

LISBOA FILHO, W.; CARILINI JUNIOR, R.J. A carcinicultura na região Nordeste: uma promissora alternativa de diversificação econômica. **Cadernos da FACECA**, Campinas, v. 13, n. 1, p. 65-78, jan./jun. 2004.

LUTHER III, G.W.; KOSTKA, J.E.; CHURCH, T.M.; SUZBERGER, B., STUMM, W.. Seasonal iron cycling in the saltmarsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe (II) and Fe (III) in dissolution of Fe (III) minerals and pyrite, respectively. **Marine Chemistry**, v.40, p.81-103, 1992.

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

Mc LUSKY, D. The estuarine ecosystem. (Tertiary Level Biology). Glasgow: **Blackie and Son Limited**, 2 ed., 215p., 1989.

MANSON, F. J., LONERAGAN, N. R., PHINN, S. R. Spatial and temporal variation in distribution of mangroves in Moreton Bay, subtropical Australia: a comparison of pattern metrics and change detection analyses based on aerial photographs. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. V. 57, p.653-666. 2003.

MARINS, R.M.; LACERDA, L.D.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H.H.M.; MARQUES, W.S. Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos

rios Ceará e Pacoti, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. **Geochim. Bras.** 16(1): 37-48. 2002.

MEIRELES, A.J.A. Morfologia litoral y sistema evolutivo de la costa de ceará – Nordeste de Brasil. Tese de Doutorado. Universidade de Barcelona, Espanha, 2001, 353p.

MEIRELES, A.J.A., SILVA, E.V., THIERS, P.R.L. Impactos ambientais das atividades de carcinicultura no ecossistema Manguezal do Estado do Ceará, Nordeste do Brasil. **Revista da Gestão Costeira Integrada**, nº especial 2 Manguezais do Brasil, 2009.

MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. Principles of plant nutrition. Worblanfe-Bern: **International Potash Institute**, 655 p., 1982.

MENEZES, L. F. T. A riqueza ameaçada do mangue. **Ciência Hoje**, v. 27, n. 158, p.63-67, 2000.

MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; COBRA NETO, A.; KIEHL, J.C. **Fertilidade do solo**. Piracicaba: Nobel, 2. Ed., 400 p., 1984.

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

OLIVEIRA, G. D.; COSTA MATTOS, K. M. Desmatamento gerado pela atividade da carcinicultura no município de Nísia Floresta (RN). In: Encontro nacional de engenharia de produção, 27, 2007, Foz do Iguaçu. **Anais**. Foz do Iguaçu. Associação Brasileira de Engenharia de Produção. 2007.

OLIVEIRA, M.R. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. **Tese**. Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Geociências. 172 p. 2007.

ONG CHE, R.G. Concentration of 7 heavy metals in sediments and mangrove root samples from Mai Po. Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, 39 (1-12): 269-279. 1999.

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

OTERO, X. L., MACÍAS, F. (2002). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, v. 61, 247–268.

PAEZ-OSUNA, F. The environmental impact of shrimp aquaculture: causes, effect, and mitigating alternatives. **Environmental Management**, v. 28, p. 131-140, 2001.

PANTALENA, A.F.; MAIA, L.P. Marcas da ação antrópica na história ambiental do Rio Jaguaribe, Ceará, Brasil. **Gestão Costeira Integrada**, v 14, n3, p. 459-469, 2014

PHILLIPS, D. J. H. The use of biological indicator to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments, a review. **Environmental Pollution**, V. 13, p.281-317, 1977.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. 01. ed. São Paulo: Biblioteca 24 horas, 261p, 2012.

QUIÑONES, E.M. Relações água-solo no sistema ambiental do estuário de itanhaém (SP), Campinas. **Tese** (Doutorado) Faculdade de Engenharia Agrícola – Universidade estadual de Campinas. 185 p. 2000.

RAMOS, L.; HERNANDEZ, L. M.; GONZALEZ, M. J. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Noñana National Park. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 23, p. 50-57, 1994.

RIBEIRO, T.S.; ALMEIDA, M.G.; OLIVEIRA, K.C.; SOUZA, C.M.M.; AZEVEDO, R.A.; REZENDE, C.E.; VITORIA, A.P. Metais pesados em sedimentos dos Rios Imbé (RJ) e alto, médio e baixo Paraíba do Sul (RJ/SP). 2006. Disponível em: <http://www.institutomilenioestuarios.com.br/pdfs/Participacao_Eventos/4_Congresso_Geoquimica/06_Ribeiro_et_al.pdf>. Acesso em: 27 set. 2013.

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

RUSSEL, J. B. **Química Geral**, São Paulo, Editora Mc Graw-Hill do Brasil. 1994.

RUTTEN, A.; LANGE, G.J. Sequential extraction of iron, manganese and related elements in S1 sapropel sediments, eastern Mediterranean. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v.190, p.79-101, 2003.

RYBICKA, E.H.; CALMANO, W.; BREEGER, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: an experimental study. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 369-381. 1995.

SANTANA, G.P. Elemento-traço ou metal pesado. 2010. Disponível em: http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento_metal_pesado/Elemento_metal_pesado.html. Acesso em: 29 set. 2013.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Coord.). Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar. São Paulo: **Caribbean Ecological Research**, 1995. 64p.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal, os dispositivos legais como instrumento de conservação. In: SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS BRASILEIROS: CONSERVAÇÃO, 4. **Anais**. Vitória: ACIESP, v. 1, p.10-17. 2000.

SCOTT, K. Cause and control of losses of chromium during nitric-perchloric acid oxidation of aquatic sediments. **Analyst**, v. 103, p. 754-758, 1978.

SCHULZ, H.D. Redox Measurements in Marine Sediments. In: Redox: Fundamentals Processes and Applications. Berlin, **Springer**, 235-246. 2000.

SEMACE. **Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil: Avaliação das áreas de manguezais dos estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco.** Fortaleza: SEMACE, 125p. 2006.

SILVA, C.A.R.; LACERDA, L.D.; Ovalle, A.R., REZENDE, C.E. The dynamics of heavy metals through litter fall and decomposition in a red mangrove forest. **Mangroves and Salt Marshes**, 2: 149-157, 1998.

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

SILVÉRIO, P. F. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimento para metais: experimento de campo e laboratório. **Tese.** Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - USP, 2003. São Carlos. 2003. 145f.

SOARES, A.M.L.; CARVALHO, M.S.B.S.; BARRETO, R.N.C.; SOARES, Z.M.L. Análise temporal do crescimento da carcinicultura marinha no estuário do rio Jaguaribe –Ceará. In: XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, **Anais.** Florianópolis, Brasil, 21-26 abril, INPE, p. 4267-4274, 2007.

SPALDING, M.D.; BLASCO, F.; FIELD, C.D..World Mangrove Atlas. **The International Society for Mangrove Ecosystems**, Okinawa, Japão.178 p., 1997.

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Retention and distribution of heavy metals in mangroves soils receiving wastewater. **Environmental Pollution**, v.94, p.283-291, 1996.

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

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

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 16, n. 2, p. 77-104, 1982.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. & BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers.** New York, 754p. 1985.

URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P. H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. **International Journal Analytical Chemistry**, London, v. 51, n. 1/4, p. 135-151, 1993.

VANTHUYNE, M., MAES, A. Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modelling in the presence of EDTA. *Science of the Total Environment*, v. 367, n.1, p. 405-417, 2006.

VERGARA FILHO; LONDRES, W.; BOAS, V. Introdução ao saber dos povos da lama. In: Encontro Nacional de educação ambiental em áreas de manguezal, 6. Nova Almeida – Serra, 1996. **Resumos**. Nova Almeida – Serra: UFES, p.22-29. 1996.

VIEL, R. Estudo do Funcionamento da Estação de Tratamento de Esgotos do Campus da Fundação Oswaldo Cruz – **Dissertação** (Mestrado em Saúde Pública). Fundação Oswaldo Cruz - FioCruz. Rio de Janeiro, 54p, 1994.

WHO (1988). Environmental Health Criteria - 61: Chromium – Environmental Aspects. Geneva.

WILKIN, R.T.; BARNES, H.L.; BRANTLEY, S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indication of redox conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 20, p. 3897- 3912, 1996.

WILKIN, R. T.; FORD, R. G. Use of Hydrochloridric acid for determining solid-phase arsenic partitioning in sulfidic sediments. **Environmental Science Techonology**, v. 36, p.4921-4927, 2002.