

Vanessa Martins Silveira de Andrade

**ALGAS CALCÁRIAS DA REGIÃO ENTREMARÉS DA COSTA
BRASILEIRA:** uma descrição qualitativa e quantitativa dos carbonatos

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação da Universidade
Federal de Santa Catarina para a
obtenção do Grau de Mestre em
Biologia de Fungos, Algas e Plantas
Orientador: Prof. Dr. Paulo Antunes
Horta Junior
Coorientador: Prof. Dr. Carlos
Eduardo Maduro de Campos

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silveira-Andrade, Vanessa Martins, **ALGAS CALCÁRIAS DA REGIÃO ENTREMARÉS DA COSTA BRASILEIRA**: uma descrição qualitativa e quantitativa dos carbonatos / Vanessa Martins Silveira de Andrade; orientador, Paulo Antunes Horta Junior; coorientador, Carlos Eduardo Maduro de Campos, 2017. 102 p

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Biologia de Fungos, Algas e Plantas, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Biologia de Fungos, Algas e Plantas. 2. Algas calcárias da costa oeste do Atlântico Sul. 3. Difração de Raios X. 4. Cristais de carbonatos biogênicos. 5. Microscopia Eletrônica de Varredura. I. Horta, Paulo Antunes. II. Campos, Carlos Eduardo Maduro de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Biologia de Fungos, Algas e Plantas. IV. Título.

**“Algas Calcárias da Região Entremarés da
Costa Brasileira: uma descrição qualitativa e
quantitativa dos carbonatos”**

por

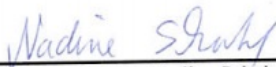
**Vanessa Martins de
Andrade Silveira**

Dissertação julgada e aprovada em sua forma final pelos membros titulares da Banca Examinadora (Port. 24/PPGFAP/2017) do Programa de Pós-Graduação em Biologia de Fungos, Algas e Plantas - UFSC, composta pelos Professores Doutores:

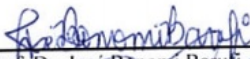
Banca Examinadora:



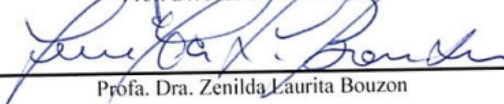
Prof. Dr. Paulo Antunes Horta Junior



Prof. Dra. Nadine Schubert



Prof. Dr. José Bonomi Baruffi



Prof. Dra. Zenilda Laurita Bouzon



Prof. Dra. Valdelúcia Maria Alves de Souza Grinevicius



Prof. Dr. Elisandro Ricardo Drechsler dos Santos
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Biologia de Fungos, Algas e Plantas

Florianópolis, 14 de julho de 2017.

Este trabalho é dedicado aos meus colegas de profissão, meus mestres (orientador e coorientador), aos amantes dos oceanos e aos meus queridos componentes familiares e amigos pela persistência, paciência e amor dedicados quando mais precisei!

AGRADECIMENTOS

Agradeço à PPGFAP UFSC pelo conhecimento e acolhimento recebido, bem com, a todo seu corpo docente e demais servidores sempre dispostos a ajudar; ao querido e parceiro Professor Paulo Antunes Horta Junior (BOT CCB UFSC) por acreditar em mim e abrir as portas do LAFIC; ao Professor Carlos Eduardo Maduro de Campos (Física CFM UFSC) pelos treinamentos e conselhos, pela paciência e coragem em vários aspectos desta jornada, além de abrir o LSCnM para mim; ao pesquisador João Silva de Portugal pois seus espécimes de *Phymatolithon* me permitiram padronizar e avançar; ao professor Edison Ramos Tomaz Zoli (Departamento de Geologia UFSC) e ao senhor Sérgio Pereira Paiva (LabLam Geologia UFSC) que laminaram, cortaram, e poliram partes das algas durante os testes de metodologia com muita cordialidade e parceria; à minha querida amiga Giulia Burle Costa (Doutoranda em Ecologia UFSC) por toda sua paciência, amor, compaixão, sabedoria e ajuda oferecidos durante todos os anos de graduação e pós; às queridas Lidiane Gouvêia (LAFIC) e Fernanda Ramlov (POSDOC UFSC), por queimarem seus neurônios ao me auxiliarem a resolver “probleminhas” na metodologia inicial; ao querido Eduardo Bastos, inteligente, paciente, proativo e amigo, que sempre ajudou quando necessitei; aos Professores Zenilda Laurita Bouzon, Margherita Barracco e André Avelino Pasa (Física CFM UFSC) que me aceitaram como estagiária anos atrás e me proporcionaram parte dos conhecimentos sem os quais não seria possível este trabalho; ao corpo técnico do LCME, Eliana, Deise, Américo, Thaís, Eduardo, Luciano, Cris, Susane, aos estagiários, em especial, ao Adriano, que me treinaram, ajudaram, apoiaram totalmente desde o início até o final deste projeto; ao querido professor Arno Blankensteyn pelo incentivo durante a graduação e por nunca ter desistido de mim; à querida amiga Valdelúcia Grinevicius (BQA UFSC) que sempre esteve me apoiando com muito amor; à Denise Melo pelas horas de risadas e aprendizado; ao Carlos Zuppo, Luzia Ebsen, Dona Lourdes e à Maria José Burle, por me acolherem com tanto amor em momentos difíceis sem nada pedirem em troca; à minha irmã Valeria, à minha sobrinha Sabrina e ao meu amado marido Fábio por me ajudarem a moer algas e aguentarem as crises inevitáveis de ansiedade; à minha irmã Viviane, ao meu cunhado Plínio, ao Serginho, à minha amiga Xênia, à minha amiga Karina e família, por me ajudarem sempre que possível mesmo de longe; à minha grande irmã do coração, Vanessa Oliveira e pais, por todo apoio e amor antes, durante e certamente, depois desta dissertação; ao meu amigo

Eduardo Valduga, que me inspirou a prosseguir na área; à querida Jussara Orige Bach Gonçalves pelo incentivo de uma década; aos padrinhos de coração, Dindo e Dinha, por todo amor desde sempre!; aos meus tios e primos que, mesmo sem entender o que faço, lançaram palavras de incentivo; aos profissionais de saúde do Posto Pantanal, do Projeto Amanhecer e Vanessa Tobias Coaching que me acolheram e buscaram ajudar de todas as formas para transcender certos percalços da vida; ao Professor Sérgio Floeter e Lucas por serem inspirações para mim; aos professores José Barufi e Nadine pelas contribuições ao longo do curso; ao inesquecível Baudelaire, devido a sua coragem, determinação e grande coração Haitiano; ao Herbário Flor pelo excelente trabalho e atendimento, sempre cortês e alegre; ao Allan que me cedeu suas algas e permitiu que esse trabalho acontecesse; à Marina, Manu, Van Freire, Carol, Kely, Gabriele, Du, Bruninho, enfim, aos Lafiquinhos e agregados, muito obrigada por toda parceria, cafés e “pitacos”; às servidoras Vanessa Amadeo, Adriana Saldanha, Aldanei, Priscila e Maura que me auxiliaram e apoiaram em tempos difíceis; ao Zé Duarte por seu humor e amizade; à Kelli (doutoranda em Física), que me auxiliou com gráficos e se revelou uma parceira muito show!; ao Felipe, Alexandre e Fábio do Chef na Van por todo carinho e acolhimento.

Agradeço à Capes, ao CNPq, ao PROTAXON, ao ECRISLA 2015; e sobre tudo, à UFSC, que me acolheu desde o início. =D

RESUMO

As algas calcárias representam importante constituinte da biodiversidade marinha, pois apesar de representarem espécies estruturadoras de ambientes, tem importante papel para a manutenção da estabilidade biogeoquímica dos oceanos. Sua importância cresce em tempos de mudanças no clima, momento em que se observa comprometida a resiliência de ambientes recifais diversos. A elucidação de impactos depende de conhecimentos de base que são ainda carentes no Atlântico sul. O presente estudo consiste em um levantamento pioneiro em termos de qualificação e quantificação das algas calcárias da costa leste da América do Sul tropical e temperada quente, caracterizando os carbonatos biogênicos derivados direta ou indiretamente do metabolismo das algas vermelhas, verdes e pardas. Das 30 espécies de algas calcárias identificadas e quantificadas ao longo do litoral, 25 táxons foram caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS) e Difração de Raios X. A região com maior diversidade de grupos taxonômicos e riqueza de espécies foi o litoral da Bahia/Espírito Santo, enquanto a área de maior biomassa esteve localizada em Pernambuco. Apesar de se corroborar de maneira geral a presença de calcita magnesiana como cristal estruturante no caso dos representantes de Corallinophyceae, e de aragonita como forma presente nos demais grupos de algas vermelhas, verdes e pardas, no presente trabalho descrevemos um processo de formação de cristais mais heterogêneo, reflexo de variações ambientais e da biologia dos diferentes grupos. Desta forma, gêneros que precipitariam apenas aragonita, apresentaram quantidades significativas de calcita magnesiana (ex. *Galaxaura*, *Halimeda*) e grupos que precipitariam calcita, precipitaram calcita magnesiana e aragonita (ex. *Amphiroa* e *Jania*). No conjunto de algas calcárias devemos incluir o gênero *Lobophora*, alga que não possui matriz de nucleação para cristais de carbonatos descrita, mas apresentou considerável calcificação na sua face ventral. O presente trabalho discute o papel da temperatura, assim como de fatores histórico evolutivos no processo de seleção da assembleia de algas calcárias e reforça a importância de estudos multidisciplinares na caracterização da biodiversidade marinha.

Palavras-chave: Ecologia Marinha. Costa oeste do Atlântico Sul. Difração de Raios X de Pó. MEV. Carbonato biogênico. Algas calcárias. Cristalização.

ABSTRACT

Calcareous algae represent an important constituent of marine biodiversity, because although they represent bioengineer species of different environments, they play important role in maintaining the biogeochemical stability of the oceans. Their importance grows in periods of climate changes, when the resilience of reef environments may be compromised. Elucidation of natural behavior and impacts of different threats depend on background knowledge that is still lacking in the South Atlantic. The present study consists of a pioneering survey in terms of the qualification / quantification of the calcareous algae of tropical and warm temperate Southwestern Atlantic coast, characterizing the biogenic carbonates derived directly or indirectly from the metabolism of red, green and brown marine algae. Among 30 species of calcareous algae identified and quantified along the coast, the most abundant 25 taxa were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), EDS and X-ray Diffraction. The region with the greatest diversity of taxonomic groups and species richness was the coast off Bahia / Espírito Santo, while the area with the highest biomass was located in Pernambuco. Although the presence of magnesian calcite as a structuring crystal in the case of the representatives of Corallinophyceae and aragonite as a present form in the other groups of red, green and brown algae, in the present work we describe a heterogeneous carbonate composition, reflecting environmental and evolutionary variability. Thus, significant amounts of magnesian calcite were identified in genera that would precipitate only aragonite (eg. *Galaxaura* and *Halimeda*) while aragonite was identified in groups that are considered calcite calcifiers (eg. *Amphiroa* and *Jania*). In the set of calcareous algae, we must include the genus *Lobophora*, which has no nucleation matrix for carbonate crystals described, but presented considerable calcification on its ventral surface. This work discusses the role of temperature as well as evolutionary historical factors as drivers of calcareous algae assemblage and reinforces the importance of multidisciplinary studies in the characterization of marine biodiversity.

Keywords: Marine Ecology. Southwestern Atlantic coast. Scanning Electron Microscopy. X-ray Diffraction. SEM. Biogenic Carbonate. Calcareous Algae. Crystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Cenário pH acima de 8,5, (25°C).....	22
Figura 1-2 Cenário pH acima de 8,3, (25°C).....	23
Figura 1-3 Cenário pH abaixo de 7,8, (25°C).....	24
Figura 1-4 Ligações iônicas da calcita (A) e da aragonita (B)..	25
Figura 1-5 Estruturas atômicas dos principais cristais encontrados em algas calcárias.....	27
Figura 2-1 Mapa das áreas amostradas.....	36
Figura 3-1 Diversidade de gêneros analisados do grupo Rhodophyta.....	47
Figura 3-2 Diversidade de gêneros analisados do grupo Chlorophyta.....	48
Figura 3-3 Diversidade de gêneros analisados do grupo Phaeophyceae.....	48
Figura 3-4 Índice de riqueza específica média (a) e biomassa média de algas calcárias (b)	49
Figura 3-5 Número de ocorrência de espécies.....	50
Figura 3-6 Rhodophyta Corallinaceae: porcentagens relativas (Mapa).....	54
Figura 3-7 Rhodophyta Galaxaureaceae e Peyssonneliaceae: porcentagens relativas (Mapa).....	55
Figura 3-8 Phaeophyceae: porcentagens relativas (Mapa)	56
Figura 3-9 Chlorophyta: : porcentagens relativas (Mapa).....	57
Figura 3-10 Porcentagem relativa total (Mapa).....	58
Figura 3-11 Porcentagem relativa de cristais de carbonatos no grupo Rhodophyta (Pizza).....	59
Figura 3-12 MEV de exemplar de <i>Jania rubens</i>	60
Figura 3-13 <i>Amphiroa</i> : Padrões DRXP	62
Figura 3-14 <i>Arthrocardia</i> : Padrões DRXP.....	64
Figura 3-15 <i>Cheilosporum</i> : Padrões DRXP	66
Figura 3-16 <i>Corallina</i> : Padrões DRXP.....	68
Figura 3-17 <i>Jania</i> : Padrões DRXP	70
Figura 3-18 MEV de exemplar de <i>Peyssonnelia</i>	72
Figura 3-19 <i>Peyssonneliaceae</i> : Padrão DRXP.....	74
Figura 3-20 MEV de exemplar de <i>Galaxaureaceae</i>	76
Figura 3-21 <i>Galaxaureaceae</i> : Padrões DRXP.....	78
Figura 3-22 Chlorophyta: Porcentagem relativa (Pizza)	79

Figura 3-23 MEV de exemplares de Chlorophyta.....	80
Figura 3-24 Chlorophyta: Padrões DRXP	82
Figura 3-25 Phaeophyceae: Porcentagem relativa (Pizza)	83
Figura 3-26 MEV de exemplar de Phaeophyceae	84
Figura 3-27 Phaeophyceae: Padrões DRXP	86

LISTA DE QUADROS

Quadro 2-1 Dados abióticos de séries temporais.....	34
Quadro 2-2 Coordenadas, locais e substratos.....	37
Quadro 2-3 DRXP: parâmetros e configurações.....	41
Quadro 2-4 Códigos ICDD do banco de dados PDF-2.....	41
Quadro 2-5 Sistemas cristalinos.....	42
Quadro 2-6 Cartões de Informações Cristalográficas (CIFs)	42
Quadro 3-1 Riqueza e ocorrência.....	46
Quadro 3-2 Carbonatos encontrados verso esperados.....	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	32
1.1.1	OBJETIVO GERAL	32
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
2	MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1	ÁREA DE ESTUDOS.....	33
2.2	AMOSTRAGEM	34
2.3	PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES MEV, EDS e DRXP.....	38
2.4	TÉCNICAS APLICADAS.....	38
2.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS)	39
2.4.2	Difração de Raios X de Pó (DRXP)	39
3	RESULTADOS	45
3.1	Riqueza e abundância de espécies.....	49
3.2	Riqueza de carbonatos: qualificação e quantificação relativa	51
3.3	RHODOPHYTA	58
3.3.1	Corallinaceae	59
3.3.1.1	Amphiroa	61
3.3.1.2	Arthrocardia	63
3.3.1.3	Cheilosporum.....	65
3.3.1.4	Corallina.....	67
3.3.1.5	Jania	69
3.3.2	Peyssonneliaceae	71
3.3.2.1	Peyssonnelia.....	73
3.3.3	Galaxaureaceae	75
3.3.3.1	Galaxaura e Tricleocarpa	77
3.4	CHLOROPHYTA.....	79
3.4.1.1	Halimeda, Udotea e Neomeris	81

3.5	PHAEOPHYCEAE.....	83
3.5.1.1	Padina e Lobophora	85
4	DISCUSSÃO	87
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
6	REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

O grande acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, e sua diluição na água do mar desde a revolução industrial, tem acarretado em redução do seu pH, causando a acidificação dos oceanos, e dessa forma, coloca em discussão os processos relacionados à resiliência destes sistemas e à sua relativa estabilidade biogeoquímica. Esta estabilidade, também chamada de homeostase oceânica, é intimamente dependente da calcificação biogênica. Em geral, os organismos marinhos precipitam cerca de 0,5-2,0 Gt de carbono como carbonatos anualmente, influenciando os balanços químicos local e globalmente (BACH, 2015).

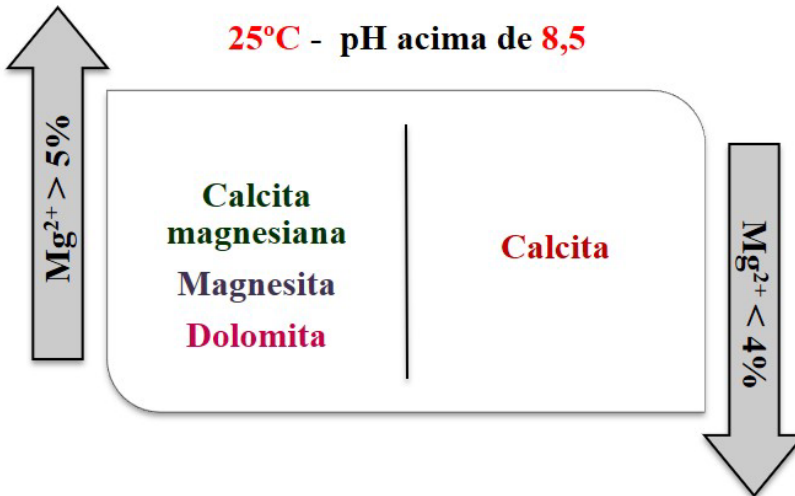
Diversos grupos de organismos desenvolveram mecanismos, através de eventos evolutivos, que favorecem ou efetivamente promovem a calcificação. No ambiente planctônico ou bêntico, em grupos de organismos heterotróficos ou autotróficos, este processo surge e representa alternativa na mediação ecológica relacionada com a ocupação dos nichos, na estruturação celular, na proteção do exo ou endoesqueleto e também, processo de colonização do substrato (FAIRBANKS *et al.* 1980; FABRY *et al.* 2008; IGLESIAS-RODRIGUEZ *et al.* 2008; NOOIJER *et al.* 2009; FROMMLET *et al.*, 2015). Grupos de organismos heterotróficos, como os foraminíferos, os moluscos, os crustáceos, os equinodermos e os cnidários, ou os autotróficos como as cianobactérias, os cocolitoforídeos, alguns dinoflagelados, bem como, as algas calcárias vermelhas, verdes e pardas, fazem uso deste processo para construção de suas carapaças, esqueletos e paredes celulares (FAIRBANKS *et al.*, 1980; RIDING, 1992).

A calcificação no meio marinho acontece a partir da reação de cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} com moléculas de dióxido de carbono (CO_2) e íons H^+ . Considerando a dinâmica deste processo, a hidratação do CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$) é comparativamente lenta (ordem de 10 s) quando comparada com a hidrólise do HCO_3^- ($\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$) que é relativamente rápida (da ordem de 10^{-7} s).

Em ambientes temperados dominados por algas calcárias, o pH varia naturalmente de cerca de 8,4 durante o dia, a cerca de 7,6 durante a noite, com variações moderadas de $[\text{HCO}_3^-]$, da ordem de 30% e variações expressivas de $[\text{CO}_3^{2-}]$, da ordem de 450%, (CORNWALL *et al.*, 2013). Esses carbonatos podem se associar com outros íons livres como o magnésio (Mg^{2+}), o cálcio (Ca^{2+}), o sódio (Na^+), o potássio (K^+), entre outros, seja por condições propícias do meio ou ações biogênicas.

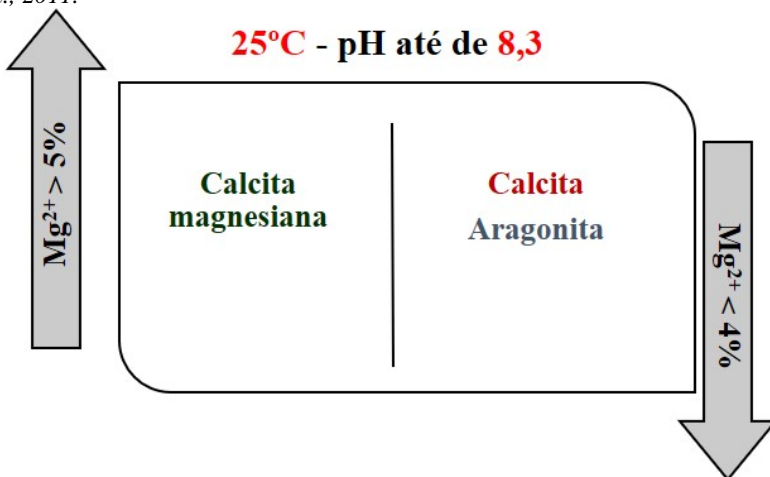
Em relação aos processos físico-químicos da água, as quantidades de Mg/ Ca, em conjunto com o pH e temperatura, influenciam a solubilidade e precipitação dos carbonatos (RIEBESELL *et al.*, 2011; RIES, 2009). Em um cenário teórico, com a temperatura fixada em 25°C, por exemplo, com o pH acima de 8,5 (Figura 1-1), a calcita e a dolomita tendem a apresentar menos solubilidade. Quando há baixa concentração de Mg^{2+} (menos de 4%, fração molar) neste pH, ocorre a predominância de formação cristalina por calcita. Quando essa fração molar assume valores entre 5% e 11%, observa-se a formação de calcita magnesiana com alta concentração de Mg^{2+} . Em concentrações superiores a 12%, há sucessivas ocupações dos sítios atômicos de cálcio por magnésio, chamada de *High-Mg calcite* ou calcita com altas concentrações de magnésio. Por fim, quando a fração molar supera 50%, observa-se altíssima concentração de Mg^{2+} , onde forma-se um cristal estratificado, com uma camada de magnesita (*calcita com ocupação de 100% dos sítios de cálcio por magnésio*) e outra camada de calcita com altíssima concentração de Mg^{2+} , denominada dolomita (POKROY *et al.*, 2006).

Figura 1-1 Cenário pH acima de 8,5, (25°C): Em **alta** concentração de íons Mg^{2+} , favorecimento da precipitação de **Calcita Magnesiana**, **Magnesita** e **Dolomita**. Em **baixa** concentração de íons Mg^{2+} , favorecimento de precipitação de Calcita. Fonte: Adaptado de RIEBESELL *et al.*, 2011.



Com o pH próximo de 8,3 (Figura 1-2) e baixa concentração de Mg^{2+} (até 4%, fração molar), observa-se maior propensão de formação de aragonita. Em concentrações mais elevadas de Mg^{2+} (5% entre 11% (fração molar)), observa-se a formação de calcita magnésiana. Na medida em que o pH diminui, há a tendência de formação de aragonita em baixas concentrações de Mg^{2+} .

Figura 1-2 Cenário **pH** acima de **8,3**, (25°C): Em **alta** concentração de íons Mg^{2+} , favorecimento para precipitação de **Calcita Magnésiana**. Declínio da precipitação de **Magnesita** e **Dolomita**. Em **baixa** concentração de íons Mg^{2+} , favorecimento de precipitação de **Aragonita**. Fonte: *Adaptado de RIEBESELL et al., 2011.*

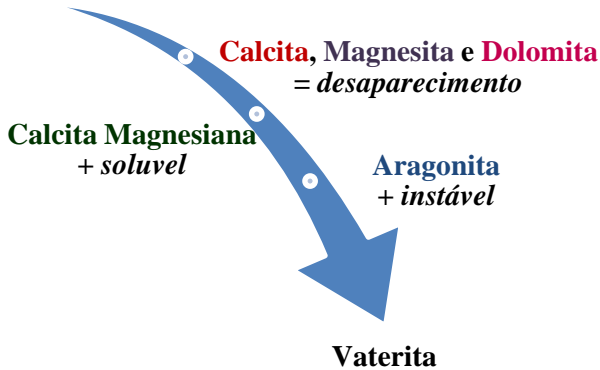


No entanto, se o pH ficar abaixo de 7,8 (Figura 1-3), diminuindo a capacidade tamponante da água do mar, uma forma ainda rara e instável de $CaCO_3$ chamada vaterita será favorecida.

Considerando a variabilidade natural de fatores físico/químicos e biológicos, temos que a solubilidade do dióxido de carbono é inversamente proporcional à temperatura da água: em águas mais frias geralmente há mais absorção de CO_2 devido ao próprio comportamento termodinâmico do gás, como abordado por Sabine *et al.* (2004). Com isso, nos termos da dinâmica dos carbonatos e da calcificação, e suas relações com a acidificação oceânica, têm-se ambientes que respondem naturalmente de forma diferente, considerando escalas espaço-temporais.

Figura 1-3 Cenário **pH** abaixo de **7,8**, (25°C): **Aumento** da *solubilidade* da **Calcita Magnésiana** e da *Instabilidade* da **Aragonita**. Tendência ao *desaparecimento* de **Calcita**, **Magnesita** e **Dolomita**. Propensão à *formação* de **Vaterita**, outro polimorfo de CaCO_3 . Fonte: *Adaptado de RIEBESELL et al., 2011.*

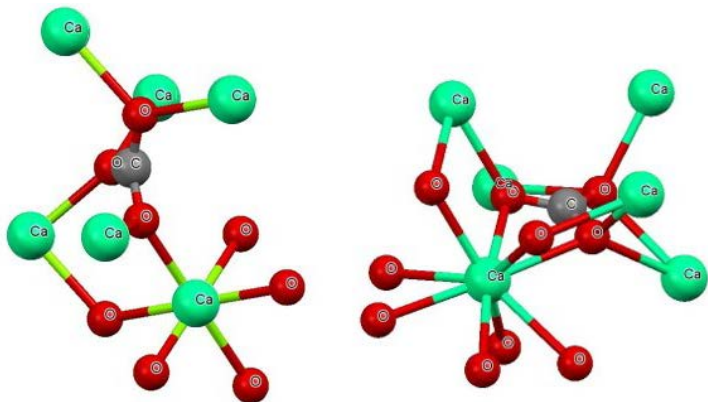
25°C e pH 7,8 ou menor:



Em conjunto com esses processos físico-químicos do meio, destacam-se os processos bioquímicos inerentes a cada grupo de organismos e ambientes que realizam a calcificação (BOROWITZKA *et al.*, 1974; BOROWITZKA & LARKUM, 1987; RIEBESELL *et al.*, 2000; RIES, 2009). Assim, formas primárias e secundárias de carbonatos podem ser sintetizadas, precipitadas e/ ou reprecipitadas em função do táxon e características do ambiente. Em outras palavras, formação desses carbonatos se dá pelas ligações iônicas entre moléculas de carbono (C), oxigênio (O) e íons metálicos (exemplo: Mg^{2+}). A ligação entre “C” e “O” é forte e estável. Em ambiente com baixas concentrações de íons H^+ , em pH acima de 8,3, o Ca^{2+} se liga a seis moléculas de “O”, formando um cristal romboédrico, chamado calcita. A calcita e suas variações como a calcita magnésiana, magnesita e dolomita seguem a mesma conformação de ligações iônicas. Quando o pH abaixa, essas ligações iônicas mudam, favorecendo a ligação de Ca^{2+} a nove moléculas de “O”, dando origem a um cristal ortorrômbico chamado aragonita (MACHADO, 2017), conforme observado nas Figuras 1-4 A e B.

De modo geral, pode-se dividir a formação de carbonatos nas algas calcárias em dois grupos: *primária* e *secundária*. O processo de nucleação cristalina dá origem aos carbonatos primários, como a Aragonita (*espículas alongadas, observadas principalmente em Chlorophyta e Phaeophyceae, bem como, alguns em grupos de Rhodophyta como Galaxauraceae e Peyssonneliaceae*) e a Calcita (*aspecto prismático mais achatado e curto em relação a Aragonita*). A Calcita, é sintetizada primariamente pelo grupo Rhodophyta, principalmente em Corallinophycidae).

Figura 1-4 Ligações iônicas da calcita (A) e da aragonita (B). Adaptado de Machado (2017) Fonte: *Imagens geradas no programa Mercury 3.9, com uso de informações dos cartões CIFs, ambos acessos concedidos pela CAPES.*



A) Calcita, ligação de Ca^{2+} com seis moléculas de oxigênio.

B) Aragonita, ligação de Ca^{2+} com nove moléculas de oxigênio.

Os cristais das figuras 1-5 C e D respectivamente, são produzidos por matriz orgânica, formado e depositado em meio extracelular, na parede celular ou intracelular (BOROWITZKA & LARKUM, 1987), com participação da fotossíntese e de polissacarídeos específicos (BILAN & USOV, 2001; GIUFFRÉ *et al.*, 2013; WIZEMANN *et al.*, 2014). Todavia, esses carbonatos primários ao sofrerem alterações, dão origem aos carbonatos secundários. Neste caso, os ângulos entre os átomos sofrem modificações e podem proporcionar a substituição ou não de átomos Ca^{+} por Mg^{+} . Pode-se tanto formar vaterita (*polimorfo de CaCO_3 com conformação hexagonal, instável e raro no ambiente*

marinho), como pode haver substituição parcial e sucessiva de íons Ca^{2+} por Mg^{2+} na estrutura da Calcita e formar Calcita Magnésiana (*substituição atômica parcial*), Magnesita (*substituição atômica total* de íons Ca^{2+} por Mg^{2+}), Dolomita (*duplo sal estratificado onde, a estrutura da Magnesita se une a uma estrutura da Calcita Magnésiana*) e figuras 1-5 B, E, F e G. Um outro cristal comumente presente nas algas é o SiO_2 , chamado de Quartzo. Este não é sintetizado pelas algas, mas pode ser encontrado aderido ou incorporado no talo durante o processo de calcificação, figura 1-5 A.

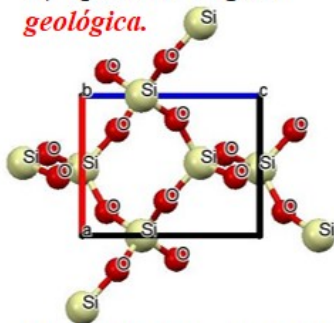
Com a crescente preocupação em relação à acidificação oceânica, muitos estudos sobre biomineralização, animal ou de organismos fotossintetizantes, vêm sendo realizados em muitas partes do mundo, usando as mais diversificadas técnicas, incluindo caracterização por Difração de raios X de pó (DRXP), tais como: Fairbanks *et al.* (1980); Riding (1992); Fabry *et al.* (2008); Iglesias-Rodriguez *et al.* (2008); Nooijer *et al.* (2009); Smith *et al.* (2012), entre outros.

Sobre estudos de biomineralização de algas calcárias, existem trabalhos como o de Smith *et al.* (2012), onde os autores compilaram estudos e caracterizaram algas de vários táxons e épocas da costa da Nova Zelândia (região subtropical a temperada) com o uso de DRXP e análise molecular (psbA). Nele, detectaram, por exemplo, a presença de calcita e calcita magnésiana no gênero *Amphiroa*.

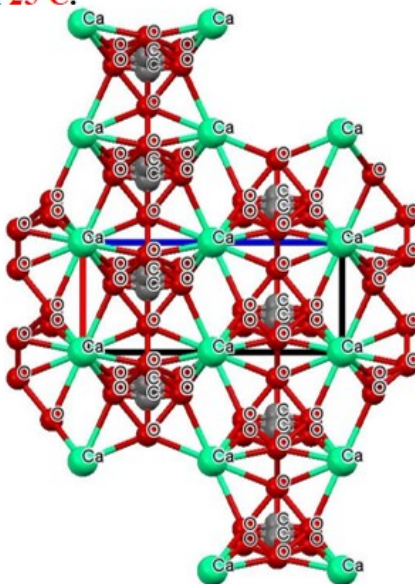
Paralelamente, outro estudo realizado na costa da Índia (clima tropical), por Arunkumar *et al.* (2014), através do uso de Infravermelho (FTIR), mostrou que *Amphiroa* continha traços de aragonita e dolomita também. No entanto, os referidos estudos utilizaram procedimentos e métodos de análise distintos o que compromete a interpretação da variabilidade dos resultados sob a luz dos fatores que poderiam interferir no processo de calcificação em diferentes regiões biogeográficas. Sabe-se que as saturações da calcita e da aragonita apresentam maiores valores em baixas latitudes (Bach, 2015), pois estes cristais têm sua dissolução favorecida com a redução da temperatura (BERTRAM *et al.*, 1991). Assim é plausível supor que ambientes de latitudes menores favoreçam o desenvolvimento de diferentes formas de cristais de carbonatos, presentes em grupos de organismos mais diversos e abundantes.

Figura 1-5 Estruturas atômicas dos principais cristais encontrados em algas calcárias. Todas na orientação atômica do eixo “b”. **A)** Quartzo, ICSD162608; **B)** Vaterita, ICSD15879; **C)** Aragonita, ICSD52152; **D)** Calcita, ICSD 20179; **E)** Calcita magnésiana, ICSD10405; **F)** Magnesita, ICSD10264 e **G)** Dolomita, 10404. Fonte: *Imagens geradas no programa Mercury 3.9, com uso de informações dos cartões CIFs, ambos acessos concedidos pela CAPES.*

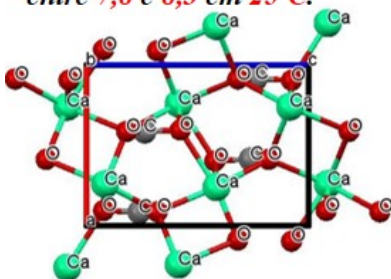
A) Quartzo, origem geológica.



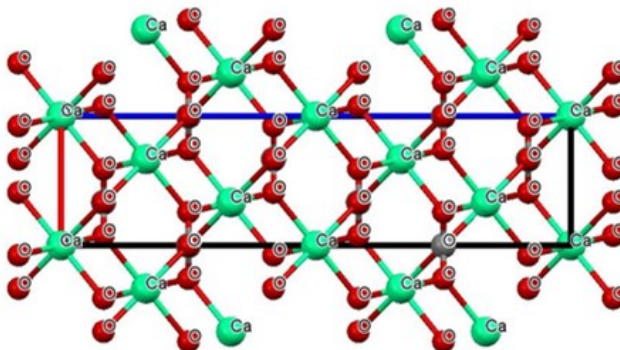
B) Vaterita, ainda raro no mar, favorecida em pH menor que 7,8 em 25°C.



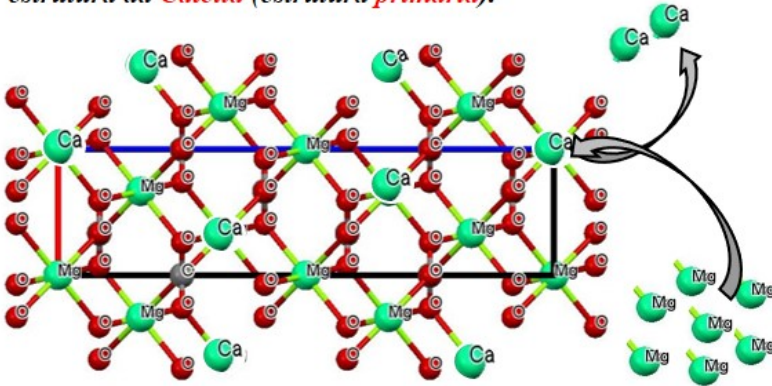
C) Aragonita, precipitação primária, favorecida em pH entre 7,8 e 8,3 em 25°C.



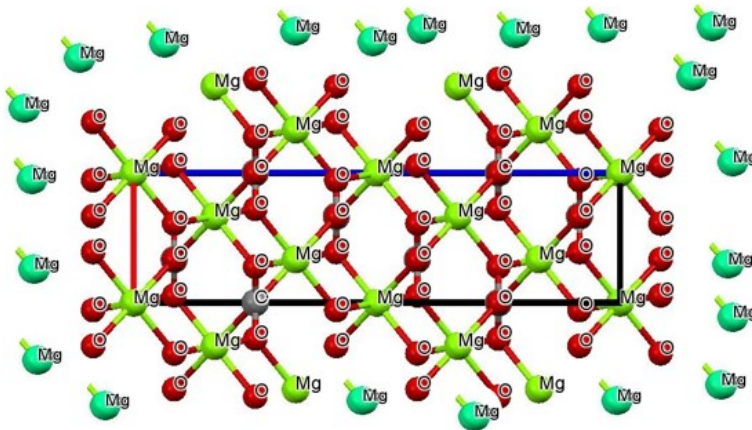
D) Calcita, precipitação primária, favorecida em pH acima de 8 e em baixa concentração de Mg²⁺ em 25°C.



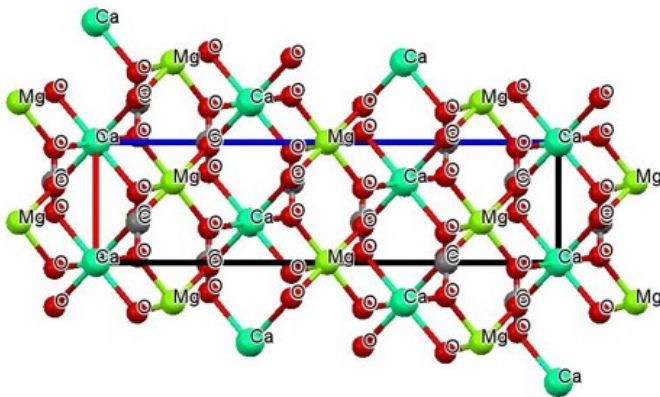
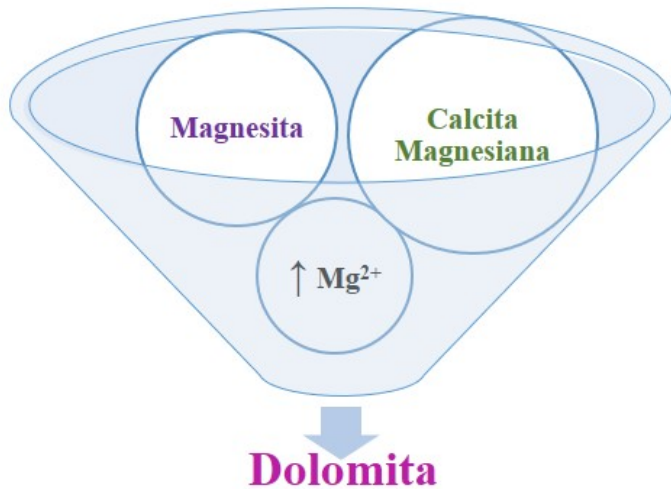
E) Calcita Magnesian, precipitação *secundária*, favorecida em *pH* acima de 8 e em *baixa* ou *média* concentração de Mg^{2+} em $25^{\circ}C$. Sucessivas ocupações de seus sítios de Ca^{2+} por Mg^{2+} na estrutura da *Calcita* (estrutura *primária*).



F) *Magnesita*, ocupação *total* dos sítios de Ca^{2+} por Mg^{2+} da Calcita Magnesian (estrutura *secundária*), favorecida em *pH* acima de 8,5 e em *alta* concentração de Mg^{2+} em $25^{\circ}C$.



G) **Dolomita**, duplo sal, formado por camadas *intercaladas* de Calcita Magnésiana e Magnesita. Precipitação favorecida em *pH* acima de **8,5** e em *alta* concentração de Mg^{2+} , em **25°C**.



A costa oeste do Atlântico Sul compreende um grande gradiente latitudinal, englobando ambientes tropical e temperado quente, o que favorece a utilização deste cenário para avaliação dos parâmetros relacionados com o gradiente latitudinal e respectivas formas de carbonatos. Esta costa contém ambientes recifais biogênicos (Norte e Nordeste) e rochosos (do sudeste do Brasil ao sul da Argentina), representando nichos diversos que variam de ambientes recifais submersos sob a pluma do Amazonas (MOURA *et al.* 2016) até bancos de rodolitos (PASCELLI *et al.* 2013, HORTA *et al.* 2016) e costões rochosos do sul do Brasil (COUTINHO *et al.* 2016) ou no litoral da Patagônia (BERTNESS *et al.*, 2006). Neste enquadramento, a costa brasileira possui áreas muito diversificadas, com variação latitudinal expressiva de 2° Norte a 33° Sul, que pode, em conjunto com estressores locais, influenciar diferenças consideráveis na calcificação. Diferenças de temperatura são utilizadas para explicar padrões biogeográficos que revelam para o litoral brasileiro as províncias tropicais e temperadas quentes (HORTA *et al.*, 2001). As algas calcárias desta costa estão representadas nos três grandes grupos de macroalgas: *Rhodophyta* ou *algas vermelhas*; *Chlorophyta* ou *algas verdes*; e a classe *Phaeophyceae* ou *algas pardas*. Considerando os três grandes grupos de algas, observam-se nas áreas tropicais e temperadas quentes *Rhodophyta* e *Phaeophyceae* que depositam aragonita. *Chlorophyta* calcificadas estão limitadas aos ambientes tropicais. Dentre as algas do grupo *Rhodophyta* observa-se as *Corallinophyceae*, representantes das macroalgas que reconhecidamente depositam carbonato na forma de calcita, presentes dos trópicos aos polos Horta *et al.* 2001).

A diversidade, a abundância, assim como, os aspectos evolutivos/ecofisiológicos relacionados com as formas de carbonatos presentes, além de serem influenciados por fatores físico/químicos, são direta ou indiretamente selecionados por relações biológicas como aquelas observada entre estes produtores primários e herbívoros diversos (POORE *et al.*, 2012). Padrões macroecológicos sugerem haver maior pressão de herbívoros em latitudes menores, especialmente quando trata-se de peixes (FLOETER *et al.* 2005). Entretanto, além de destes grandes herbívoros, como peixes e ouriços, tem-se também os mesoherbívoros (pequenos invertebrados, crustáceos e moluscos), importantes constituintes dos consumidores primários (SCHERNER *et al.* 2010). Ao considerar a calcificação como uma adaptação à pressão evolutiva representada pela predação por parte dos herbívoros (POORE *et al.* 2012), pode-se hipotetizar haver maior diversidade e abundância de algas calcárias. Assim como formas alternativas de cristais de

carbonato, em ambientes tropicais quando comparados a ambientes temperados.

Nesse trabalho de dissertação, além de se identificar e quantificar algas calcárias mais abundantes da região entre marés, caracterizou-se qualitativa e quantitativa os cristais de carbonatos observados em representantes de Rhodophyta, Chlorophyta e da classe Phaeophyceae da costa oeste do Atlântico Sul (Brasil).

Portanto, oferece-se com este trabalho um retrato atual da ocorrência dos diferentes tipos e abundância de carbonatos nesses organismos marinhos. O presente estudo descritivo fornece a primeira linha base que deverá subsidiar programas de monitoramento e de estudos de impactos da acidificação oceânica sobre estes organismos calcificadores e fotossintetizantes

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Quantificar e caracterizar os cristais de carbonatos e as respectivas espécies de algas calcárias da região entre marés considerando a flora do Atlântico Sul oeste tropical e temperado quente (litoral Brasileiro).

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar a abundância e caracterizar a composição dos grupos que representam as algas calcárias eretas mais conspícuas da região entremarés da costa oeste do Atlântico sul (litoral Brasileiro).

Verificar os tipos de carbonatos e a quantidade relativa em cada táxon;

Interpretar as possíveis diferenças de deposição de carbonatos em função da latitude, região, substrato, pH, entre outros fatores abióticos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDOS

A costa oeste do Atlântico Sul está sob influência de dois sistemas de correntes marinhas principais: (1) a corrente do Brasil caracterizada por águas oligotróficas e quentes (médias anuais de 26°C); e a corrente das Malvinas ou Falklands, vinda da costa da Argentina, caracterizada por águas frias, ricas em nutrientes (médias anuais menores que 17°C), conforme descrito por Miloslavich *et al.* (2011). Principalmente durante o verão, observa-se na região sudeste do Brasil a presença de ressurgências. Essas são apontadas em algumas localidades como responsáveis pela redução do pH da água de superfície ameaçando a biologia de organismos calcificadores, apesar de serem consideradas precursoras do aumento da diversidade marinha, segundo Braga *et al.* (2008). Além disso, há ainda a atuação dos sistemas estuarinos que influenciam grandes extensões da costa, como aqueles formados pelos Rios Amazonas e Prata. Além de fertilizarem áreas adjacentes, representam barreiras biogeográficas para organismos marinhos, e contribuem para a redução local ou mesmo regional do pH e saturação de carbonatos (LABOREL, 1970; HORTA *et al.*, 2001; FLOETER *et al.*, 2008; KERR *et al.*, 2016).

Para caracterização das áreas amostrais utilizou-se médias de séries temporais, obtidas por satélite, registradas ao longo de uma década disponibilizadas por Tyberghein *et al.* (2012) (quadro 2-1).

A região sul e sudeste, é caracterizadas por ambientes de costões (*com alta hidrodinâmica – que proporcionam incorporação do oxigênio na água, conjuntamente com a mistura de águas em temperaturas estratificadas da coluna d'água*); que apresentaram a amplitude média de pH de 8,04 a 8,07, temperatura média de 24°C (*com amplitude de variação de até 9,1°C*), incluindo as maiores médias de oxigênio molecular dissolvido ao longo da costa e; conjuntamente com fato dessa região, classificada como temperada quente (HORTA *et al.*, 2001), para a qual é esperada a variação diária de pH aproximada de 8,4 durante o dia, e de 7,6 durante a noite (CORNWALL *et al.* 2013) .

A região nordeste é caracterizada por recifes (*áreas de baixo impacto hidrodinâmico em relação aos costões do sul e sudeste*), apresentaram amplitude média de pH de 7,98 a 8,17, temperatura média de 28°C (*com amplitude de variação de 0,3°C até 3,5°C*), e menores médias de oxigênio molecular dissolvido ao longo da costa. Dessa forma, observa-se um ambiente com menos flutuações de parâmetros

físico-químicos em relação as de costões regiões sul e sudeste. Embora a amplitude de pH de do nordeste seja um pouco maior que do sul e sudeste, os valores foram muito similares, diferentemente da amplitude de temperatura da água, em média 4°C mais altas que o sul e sudeste, porém, com amplitude três vezes menor, de até 3,5°C, compondo de forma geral, um ambiente com baixa variação de parâmetros ambientais.

Quadro 2-1 Dados abióticos de séries temporais. **Siglas:** *T. M.* = *Temperatura de Superfície Média*; *A.* = *Amplitude da Temperatura de Superfície*; *O. D.* = *Oxigênio molecular dissolvido*. Fonte: Tyberghein et al. (2012).

Latitude	pH	T.M. °C	A. °C	Salinidade (PSS)	Calcita (mol.m-3)	O. D. (mol.m-3)
02°53	7,98	28,6	2,2	36,23	0,0163	4,66
04°39	8,14	28,1	2,9	36,31	0,0030	4,65
06°13	8,17	27,9	3,2	36,45	0,0047	4,62
07°16	8,16	28,1	0,3	36,61	0,0090	4,62
08°45	8,14	27,9	3,1	36,78	0,0030	4,62
10°23	8,10	27,6	3,0	36,81	0,0110	4,63
14°48	8,08	27,2	3,5	37,15	0,0020	4,80
16°29	8,07	26,6	3,3	37,13	0,0092	4,82
20°02	8,04	24,8	3,6	36,54	0,0058	4,89
20°39	8,04	24,4	3,2	36,40	0,0051	4,91
22°45	8,12	23,8	4,3	35,47	0,0073	5,16
23°26	8,06	25,2	6,0	35,48	0,0013	5,22
26°13	8,06	23,6	8,1	34,86	0,0097	5,28
27°45	8,07	22,3	7,4	35,19	0,0030	5,31
28°36	8,07	23,3	9,1	35,01	0,0080	5,29

2.2 AMOSTRAGEM

Apesar da costa brasileira compreender as latitudes aproximadas de 2° Norte a 33° Sul, o desenho amostral foi planejado para representar o gradiente latitudinal de 2° Sul a 29° Sul. Esta escolha se deu devido ao objetivo de minimizar a influência das plumas da foz dos rios Amazonas e da Prata.

As coletas foram realizadas em áreas costeiras do mesolitoral em ambientes recifais a cada 2° latitudinais, sendo inicialmente 10 pontos localizados em recifes coralíneos, de 2° Sul a 20,02° Sul, e 6 pontos em recifes rochosos, de 20,39° Sul a 28,36° Sul (Quadro 2-2 e figura 2-1). Os pontos foram escolhidos em virtude das semelhanças de seus habitats

em relação à hidrodinâmica e localização em regiões de baixa interferência antrópica. Em cada ponto latitudinal, três áreas experimentais ou sites, nomeados como A1, A2 e A3, de 200 m² (20 m x 10 m) paralelas à linha da costa foram selecionadas, distantes no mínimo 100 m de cada site. Em cada site, 10 quadrados de 25 cm x 25 cm foram posicionados aleatoriamente, nos quais realizou-se a raspagem total, totalizando 30 amostras por latitude. As coletas foram realizadas no verão (de dezembro de 2012 a março de 2013) em marés de baixa sizígia (0.0 – 0.3).

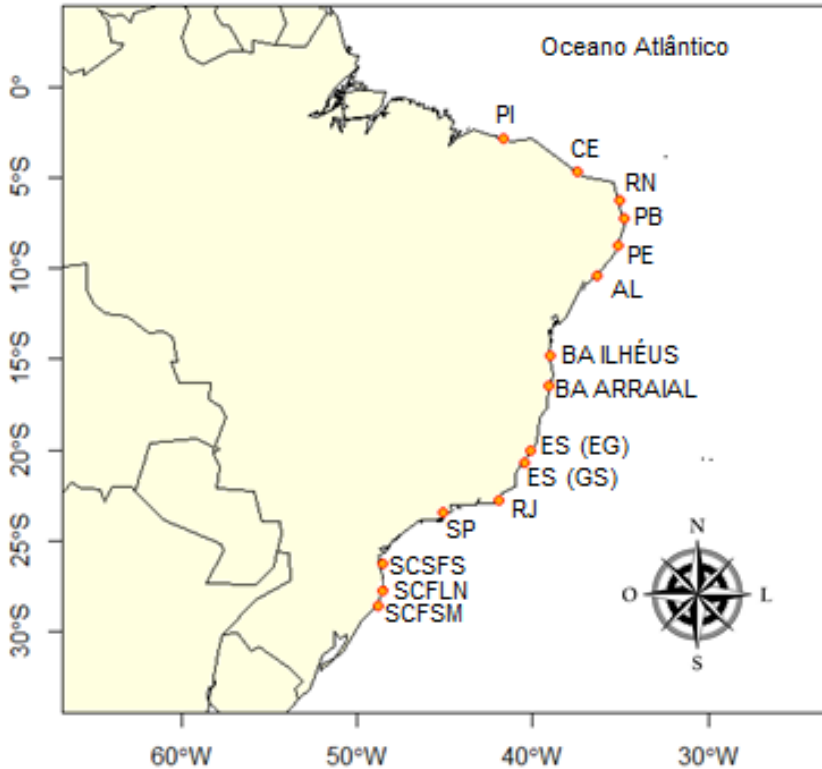
Em laboratório, as amostras foram triadas, separando as algas calcárias das demais e seu peso seco foi determinado após secagem em estufa por 48 horas ou até a obtenção de peso constante. De posse das amostras de algas calcárias, realizou-se uma análise de variância unifatorial utilizando o pacote Statistica 10.0, considerando com variável independente a localidade de coleta, pois este parâmetro guarda correspondência com uma série de fatores ambientais que variam em função das características ambientais locais e de sua posição no gradiente latitudinal no Atlântico Sul. Uma vez identificadas diferenças significativas em relação à riqueza e abundância foi realizada a análise a posteriori de Student Newman-Keuls (SNK).

Estas algas ainda passaram por nova triagem afim de limpar o material de epífitas e outras impurezas e selecionar a maior biomassa possível necessária para as análises de MEV e DRXP. Foram respeitados os sítios, considerando os sítios A1, A2 e A3 como réplica latitudinal de cada espécie. No entanto, em virtude da insuficiente biomassa de algas calcárias para as análises, um ponto inicial de coleta foi excluído (Bahia, Salvador, 12°S) e a coleta passou a contar com 9 pontos de recifes, totalizando 15 pontos de coletas, conforme quadro 2-2.

Afim de complementar a lista de riqueza de espécies, realizou-se ainda, mais uma coleta no verão de 2015. Então foram feitas coletas na Bahia, em Arraial D'ajuda (16°S) e outra em Santa Catarina, Florianópolis (27°S). Este material foi utilizado para complementar as análises.

Todo material identificado foi herborizado e depositado no Herbário FLOR da UFSC. A identificação taxonômica foi baseada nos trabalhos comumente utilizados na ficologia marinha, assim como, atualizações disponíveis na literatura mais recente para cada grupo e seguiu a base nomenclatural proposta por Guiry & Guiry (2013 e 2015).

Figura 2-1 Mapa das áreas amostradas. Piauí (PI); Ceará (CE); Rio Grande do Norte (RN); Paraíba (PB); Pernambuco (PE); Alagoas (AL); Bahia ((BA) com dois pontos de coleta: BA-ILHÉUS e BA-ARRAIAL), Espírito Santo ((ES) com dois pontos de coletas: Enseada das Garças (ESEG) e Guarapari (ESGS); Rio de Janeiro (RJ); São Paulo (SP); e Santa Catarina ((SC) com 3 pontos de coletas: São Francisco do Sul (SCSFS); Florianópolis (SCFLN) e Farol de Santa Marta (SCFSM). Fonte: Contribuição de Kelly (LAFIC-UFSC).



Quadro 2-2 Coordenadas, locais e substratos dos pontos amostrados entre os verões 2013 e 2015.

Região	Substrato	Ano de coleta	Coordenadas	Estado	Local	Código Local
Nordeste	Recife	2013	02°53'02"S 41°38'07"O	Piauí	Praia do Coqueiro, Luís Correia	PI
			04°39'00"S 37°28'48"O	Ceará	Praia Barreira da Sereia, Icapuí	CE
			06°13'23"S 35°02'29"O	Rio Grande do Norte	Praia da Pipa, Tibau do Sul (RN)	RN
			07°16'25"S 34°48'07"O	Paraíba	Praia do Amor, Conde	PB
			08°45'07"S 35°05'42"O	Pernambuco	Praia do Tamandaré, Tamandaré (PE)	PE
			10°23'43"S 36°19'47"O	Alagoas	Praia do Peba, Piaçabuçu	AL
		14°48'56"S 39°01'28"O	Bahia	Praia do Sul, Ilhéus	BA ILHÉUS	
		2013 2015	16°29'23" S 39°04'2,6"O	Bahia	Porto Seguro, Arraial D'ajuda	BA ARRAIAL/ BA2015
Sudeste	Costão	2013	20°02'55"S 40°09'33"O	Espírito Santo	Enseada das Garças	ESEG
			20°39'20"S 40°29'18"O	Espírito Santo	Guarapari	ESGS
			22°45'25"S 41°54'20"O	Rio de Janeiro	Praia da Tartaruga, Búzios	RJ
			23°26'02"S 45°05'09"O	São Paulo	Praia do Costa, Ubatuba	SP
			26°13'13"S 48°30'05"O	Santa Catarina	Praia da Enseada, São Francisco do Sul	SCSFS
		2013 2015	27°45'01"S 48°30'01"O	Santa Catarina	Praia da Armação, Florianópolis	SCFLN / FLN2015
Sul		2013	28°36'31"S 48°49'14"O	Santa Catarina	Praia do Cardoso, Farol de Santa Marta, Laguna	SCFSM

2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES MEV, EDS e DRXP.

No ano de 2015, foram selecionadas as algas calcárias marinhas dos grandes grupos Chlorophyta, Phaeophyceae e Rhodophyta, do montante da biomassa obtida nas coletas de 2013 e 2015.

Para análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS), parte da biomassa foi reservada. No grupo Rhodophyta em geral, foram realizados cortes transversais, diagonais, e também que priorizassem a superfície de porções médias do talo. Nos grupos Phaeophyceae e Chlorophyta, nos talos com formato foliar, receberam cortes longitudinais na porção média dos talos. Contudo, no caso de Chlorophyta, foram também preparadas as regiões dos utrículos, mais periféricas.

Para análises em Difração de Raios X de Pó (DRXP), após moagem, a biomassa deveria ter o volume mínimo de $\frac{1}{2}$ ml de um *ependorf* de 1 ml. Grande parte das algas foram moídas em almofariz de cerâmica e acondicionadas em *ependorf*, junto com sílica gel, para posterior análise. Os grupos Phaeophyceae e Chlorophyta necessitaram ainda ser congelados a -80°C e receber nitrogênio líquido durante o processo de moagem manual para transformação em pó fino. Sem este procedimento de congelamento, a moagem não era completa, proporcionando imprecisões na etapa de análise no DRXP.

2.4 TÉCNICAS APLICADAS

Para qualificar e os cristais de carbonatos das algas calcárias e diferenciar seus polimorfos, foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), do Sistema de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) acoplado ao MEV e Difração de Raios X (DRXP).

Para quantificar a relação de Mg/Ca, foi utilizado a proporção da intensidade relativa de Mg/Ca obtida pelo EDS. Para quantificar a proporção relativa dos principais cristais de carbonato, usou-se método matemático de Rietveld nos dados oriundos das análises de DRXP.

2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS)

O equipamento usado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com filamento capilar de tungstênio que pertence ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Foram utilizados cortes diagonais e transversais, bem como, as porções da superfície, montados sob *stub* de alumínio, com uso de fita carbono e recoberto com ouro, afim de realizar estudos internos e externos dos espécimes. Registrou-se imagens (MEV) e realizou-se microanálises (EDS), afim de detectar presença ou ausência de íons, tais como Mg, Ca, C, O, Si, entre outros.

As imagens (MEV) foram realizadas com aumentos entre 23 a 10.000 vezes, com corrente entre 10 kV (amostras sensíveis à interação do laser em 15kV) e 15 kV (maioria das amostras).

A fim de complementar os resultados do refinamento do DRXP, fez-se análise química por ponto, via EDS, de no mínimo 3 pontos por amostra (cortes, quando possível, também de superfície), com voltagem estabelecida entre 10 kV (amostras sensíveis à interação do laser em 15kV) e 15 kV (maioria das amostras), onde kV é Kilo Volts.

Assim, verificou-se a ausência ou a presença, e também a intensidade relativa de elementos químicos como indicadores complementares. Tanto a presença de magnésio (Mg^{2+}) como sua proporção em relação aos picos de cálcio (Ca^{2+}) indicou a presença de calcita magnesiana (de baixa a média), dolomita e/ ou magnesita (alta proporção), bem como, na sua ausência, indicou presença de aragonita, calcita, conforme observado em Nash (2011 e 2012). Foram também observados, quando avistados, aspectos do cristal e de seu padrão de deposição (espícula/agulha = *provável aragonita* ou prismático/retangular = *provável calcita, calcita magnesiana, dolomita, magnesita ou vaterita*).

O Software utilizado para microanálise foi o Noran System Six.

2.4.2 Difração de Raios X de Pó (DRXP)

O equipamento usado para os experimentos de DRXP foi o X'Pert Pro MPD da PanAnalytical do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX) da UFSC. Este, é equipado com tubo de cobre operado com uma corrente de 40 mA (miliampères) a 45 kV (radiação emitida $K\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$

(Angstroms)), detector linear com janela ativa de $2,122^\circ$ (X'Celetor), que permite medidas em reflexão e transmissão, em temperaturas desde ambiente até 1600°C .

Todas as medidas de DRXP realizadas nesse trabalho foram obtidas com as amostras em temperatura ambiente e com rotação de 2 segundos por evolução. Foram usados porta-amostras de aço com cavidade de 16 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade (PW1811/16mm). Também foi usado um porta-amostras de Silício com cavidade de 16 mm de diâmetro e 1 mm de profundidade para amostras com baixa biomassa.

Para estabelecer as melhores condições de medidas, alguns testes foram realizados com as algas moídas manualmente com pilão de cerâmica, até pó fino, com duração da coleta de medidas em até 5 horas. Porém, com a otimização da óptica escolhida (fendas: *Soller* $0,04\text{ rad}$, *FDS* 1° ; *AS* 1° e *Mask* 10mm), foi estabelecido o tempo de 25 minutos por amostra. O intervalo angular usado para as medidas iniciais foi de 10° a 120° , contudo, o intervalo entre 20° e 100° se mostrou suficiente para os objetivos do presente trabalho. Como os picos mais intensos dos carbonatos aqui estudados estão entre os ângulos 25° e 45° , estabeleceu-se como padrão a representação gráfica (ou padrão DRXP) nesse intervalo angular. Raramente, devido ao elevado volume amostral a ser representado no mesmo padrão DRXP, usou-se um intervalo menor, entre 26° e 32° , sem prejuízo para análise. O passo usado foi de 0.0167° e o tempo de aquisição por passo foi de 20 s, conforme Quadro 2-3.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras deu-se pelo uso dos dados de DRXP do programa X'Pert High Score Plus e do banco de dados PDF-2 do ICDD (*International Center of Diffraction Data*). Ainda que alguns picos de difração não tenham sido identificados (código no PDF-2), os principais candidatos foram elencados no Quadro 2-4.

A partir desse procedimento, foram feitas buscas pelos Cartões de Informações Cristalográficas (CIFs) referente a cada uma das fases identificadas, uma vez que o PDF-2 não fornece as coordenadas atômicas necessárias para o modelo matemático. Todos os modelos matemáticos usados para interpretar os resultados da DRXP, se baseiam na descrição tridimensional do arranjo atômico, também conhecido como célula unitária, em um dos 7 sistemas cristalinos, conforme apresentado no quadro 2-5.

Desta forma, os cartões CIFs e seus respectivos códigos obtidos no banco de dados de estruturas inorgânicas (*ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*) acessado em Portal Periódicos CAPES), usados

como dados de entrada no procedimento de refinamento das estruturas pelo método de Rietveld, usando o programa TOPAS, conforme disposto no quadro 2-6.

Quadro 2-3 Resumo dos parâmetros e configurações utilizados nas análises de DRXP.

Parâmetros e Configurações	Quantidade/ unidade
<i>Tempo total para cada amostra</i>	25 minutos
<i>Temperatura</i>	Ambiente
<i>Porta-amostras de aço (biomassa média-alta) (PW1811/16mm)</i>	Cavidade: 16 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade
<i>Porta-amostras de Silício (baixa biomassa)</i>	Cavidade: 16 mm de diâmetro e 1 mm de profundidade
Intervalo angular medido	20° e 100°
Intervalo angular apresentado	25°- 45° ou 26°-32° (raramente)
Passo de aquisição	0,0167°
Tempo de aquisição	20 segundos
<i>Rotação</i>	2 segundos por revolução
<i>Corrente</i>	40 mA a 45 kV
<i>Onda λ</i>	1,5418 Å
<i>Radiação emitida</i>	K α
<i>Detector linear - janela ativa</i>	2,122° (X' Celerator)
<i>Soller</i>	0,04 rad
<i>Fds</i>	1°
<i>As</i>	1°
<i>Mask</i>	10 mm

Quadro 2-4 Códigos ICDD (*International Center of Diffraction Data*), do banco de dados PDF-2.

Cristal proposto	Código ICDD PDF-2
Aragonita	(01-075-2230)
Calcita	(01-072-1937)
Calcita Magnésiana	(01-071-1663)
Dolomita	(01-071-1662)
Quartzo Low	(00-005-0490)

Quadro 2-5 Sete sistemas cristalinos: descrição tridimensional do arranjo atômico (célula unitária), pautada nas relações entre os ângulos (α , β e γ) e as arestas (a, b e c). Adaptado de Chaves (2001).

Sistema Cristalino	Ângulos	Arestas
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
Ortorrômbo	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$
Trigonal / Romboédrico	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq (\text{todos} \neq 90^\circ)$	$a \neq b \neq c$

Quadro 2-6 *Cartões de Informações Cristalográficas* (CIFs), do banco de dados de estruturas inorgânicas (ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*) referentes aos cristais propostos anteriormente. Informações sobre sistema cristalino adaptado de Branco (2008).

Cristal proposto	Sistema Cristalino	Código ICSD
Aragonita	Ortorrômbo	52152
Calcita	Trigonal/Romboédrico	20179
Calcita Magnesiana	Trigonal/Romboédrico	10405
Dolomita	Trigonal/Romboédrico	10404
Quartzo	Trigonal/ Romboédrico	40009

O modelo matemático escolhido para o refinamento dos padrões DRXP foi o *Rietveld* onde, a partir dos parâmetros refinados e da equação de *Scherrer*, determinou-se o tamanho dos domínios cristalinos (cristalitos) (CULLITY & STOCK, 2001). A constante de *Scherrer* (K) pode variar entre 0,8 e 1,1 de acordo com o fator de forma geométrica do domínio cristalino. No presente estudo, valor utilizado foi $K = 0,89$, usado para cristalitos com forma esférica. O R_{wp} (*R-weighted pattern*) e o GOF (*Goodness Of Fit*) são indicadores estatísticos que elucidam a qualidade dos ajustes. O índice R_{wp} é tido como o que melhor reflete a real qualidade dos resultados, sendo considerados bons resultados R_{wp} na ordem de 2 a 10%. O índice GOF é também muito importante, pois reflete a qualidade do ajuste entre o difratograma observado e calculado, considerando-se bom o ajuste o quanto mais próximo de 1,0 o índice ficou. Por essas razões, é importante que índices acompanhem os resultados de uma análise. Usou-se como referência Nash *et al.* (2013) para verificar picos possíveis de carbonatos.

A representação dos padrões de DRXP foi feita utilizando o programa Origin Lab 8, onde: Eixo “Y” está intensidade arbitrária, devido ao empilhamento. Eixo “X” está em função de Bragg, onde a localização dos picos são uma forma de carbonato e estão sinalizados com barras coloridas, (construídas com informações retiradas dos CIFs, para comparar com as informações obtidas neste trabalho).

3 RESULTADOS

A flora de algas calcárias da região entre marés das áreas amostradas foi caracterizada por 30 espécies com as quais foi composto o índice de riqueza cálculo de biomassa. No entanto, devido à baixa biomassa, foram selecionadas 25 espécies com biomassa apropriada para estudo de DRXP.

Foram classificadas em 13 gêneros, distribuídas em 3 grupos, onde: 15 espécies são Rhodophyta (Wettstein, algas vermelhas), 5 espécies são Chlorophyta (Reichenbach, algas verdes), e 5 são da classe Phaeophyceae (Kjellman, algas pardas), conforme quadro 3-1, Figuras 3-1, 3-2, 3-3 e 3-4.

Quadro 3-1 Riqueza e ocorrência, verões 2013 e 2015.

Grupo	Espécie	Ocorrência
Rhodophyta	<i>Amphiroa anastomosans</i>	RJ
	<i>Amphiroa beauvoisii</i>	ESGS
	<i>Amphiroa fragilissima</i>	PE, ESEG, RJ e SP
	<i>Arthrocardia gardineri</i>	ESEG, ESGS SCSFS, SCLSN, SCSFM
	<i>Arthrocardia stephensonii</i>	SCFLN
	<i>Cheilosporum sagittatum</i>	BA2015, SCSFS
	<i>Corallina officinalis</i>	PI, BA, ILHÉUS, ESEG, ESGS, SP
	<i>Jania adhaerens</i>	PI, CE, PE, AL, BA ARRAIAL, ESGS, RJ, SP, SCSFS
	<i>Jania capillacea</i>	BA ARRAIAL, RJ, SP, SCFLN, SCSFS
	<i>Jania rubens</i>	PE, ESGS, SCSFS, SCFLN, SCFSM
	<i>Peyssonnelia inamoena</i>	BA2015
	<i>Galaxaura marginata</i>	RN, BA2015
	<i>Galaxaura obtusata</i>	RN
	<i>Tricleocarpa cylindrica</i>	BA2015
<i>Tricleocarpa fragilis</i>	BA2015	
Chlorophyta	<i>Halimeda discoidea</i>	BAARRAIAL, BA2015
	<i>Halimeda opuntia</i>	PE
	<i>Halimeda tuna</i>	BA2015
	<i>Neomeris annulata</i>	BA ARRAIAL
	<i>Udotea cyathiformis</i>	BA ARRAIAL, BA 2015
Phaeophyceae	<i>Padina antillarum</i>	ESEG
	<i>Padina boergesenii</i>	RN, AL
	<i>Padina gymnospora</i>	PI, PB, BA ILHÉUS, ESEG, ESGS, RJ
	<i>Padina sanctae-crucis</i>	BA ARRAIAL
	<i>Lobophora variegata</i>	BA ARRAIAL
Excluídas: biomassa insuficiente	<i>Jania verrucosa</i>	ESEG, ESGS, RJ, SCSFS
	<i>Jania crassa</i>	BA2015
	<i>Haliptilon subulatum</i>	RN, PE
	<i>Amphiroa rigida</i>	, ESEG, ESGS
	<i>Udotea flabellum</i>	PE, AL, BA ARRAIAL

Figura 3-1 Diversidade de gêneros analisados do grupo Rhodophyta: A) *Amphiroa*; B) *Arthrocardia*; C) *Cheilosporum*; D) *Corallina*; E) *Jania*; F) *Peyssonnelia*; G) *Galaxaura*. H) *Tricleocarpa*. Fotos: A) e F) Guiry & Guiry (2017). De B-E e G-H). Fotos da autora.

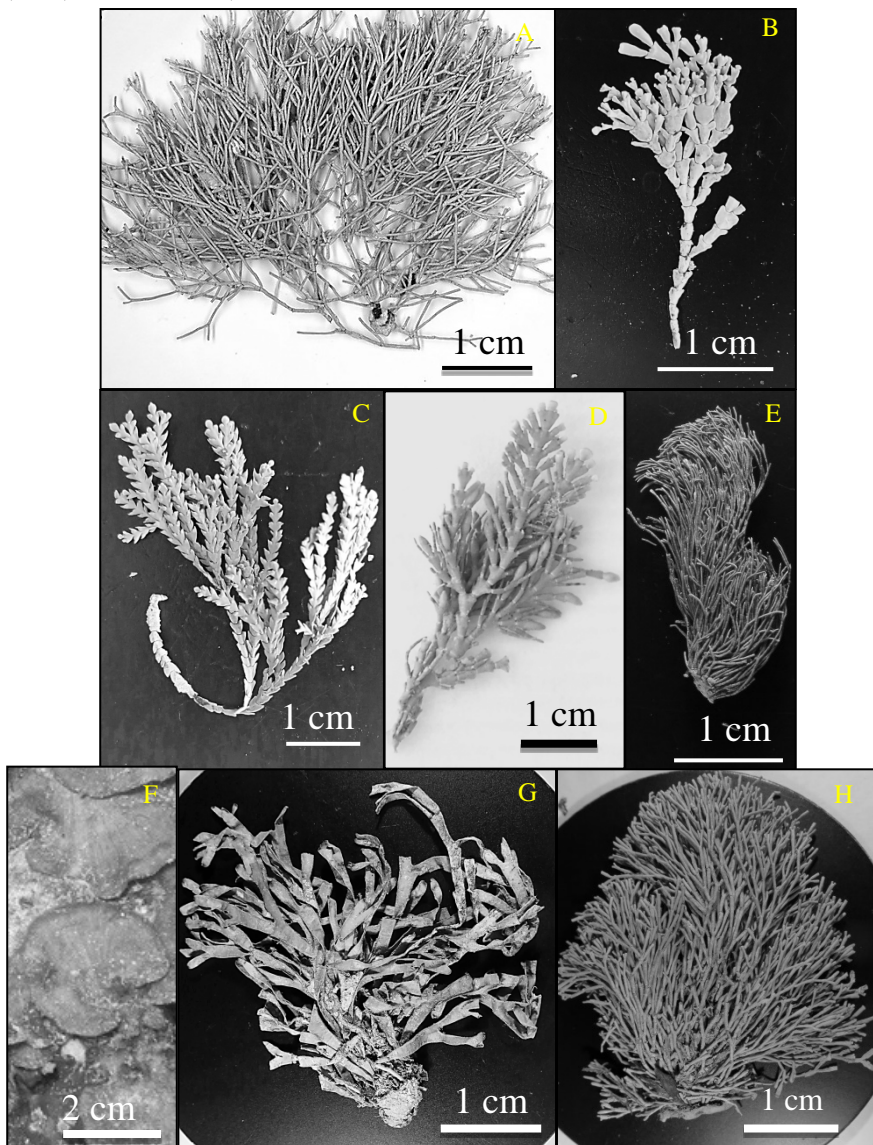


Figura 3-2 Diversidade de gêneros analisados do grupo Chlorophyta: I) *Halimeda*; J) *Udotea*; K) *Neomeris*. Fotos do autor.

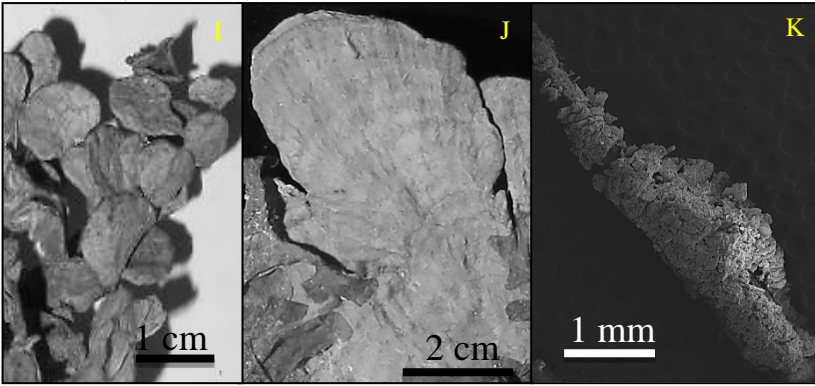
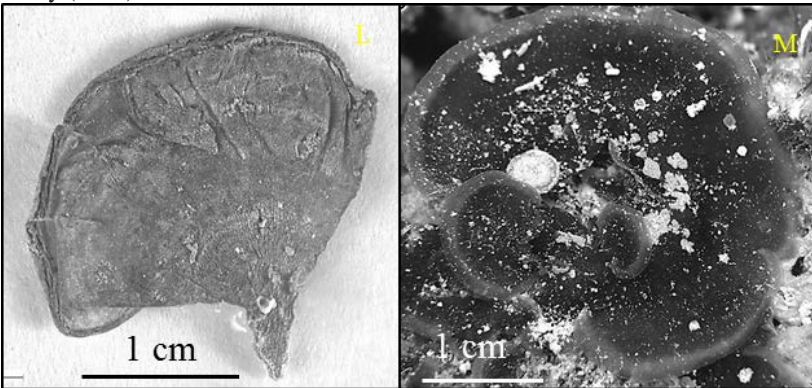


Figura 3-3 Diversidade de gêneros analisados do grupo Phaeophyceae: Família Dictyotaceae - L) *Padina*. J) *Lobophora*. Fotos: L) Foto do autor e M) Guiry & Guiry (2017).

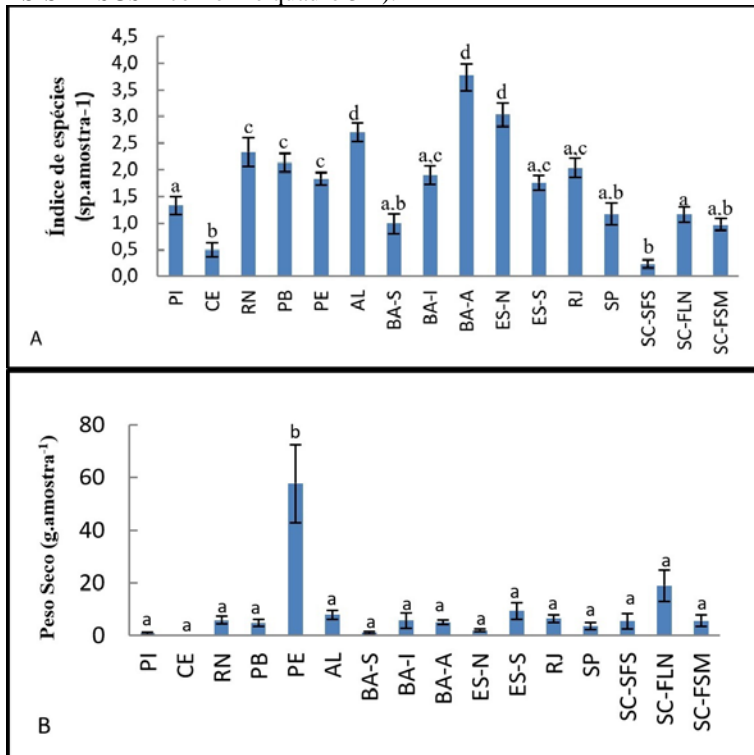


3.1 Riqueza e abundância de espécies

Área amostrada apresentou índice médio de riqueza variando de 3,76 a 0,23 espécies por amostra, enquanto que a biomassa total média variou de 0,85 a 57,80 g de peso seco por amostra.

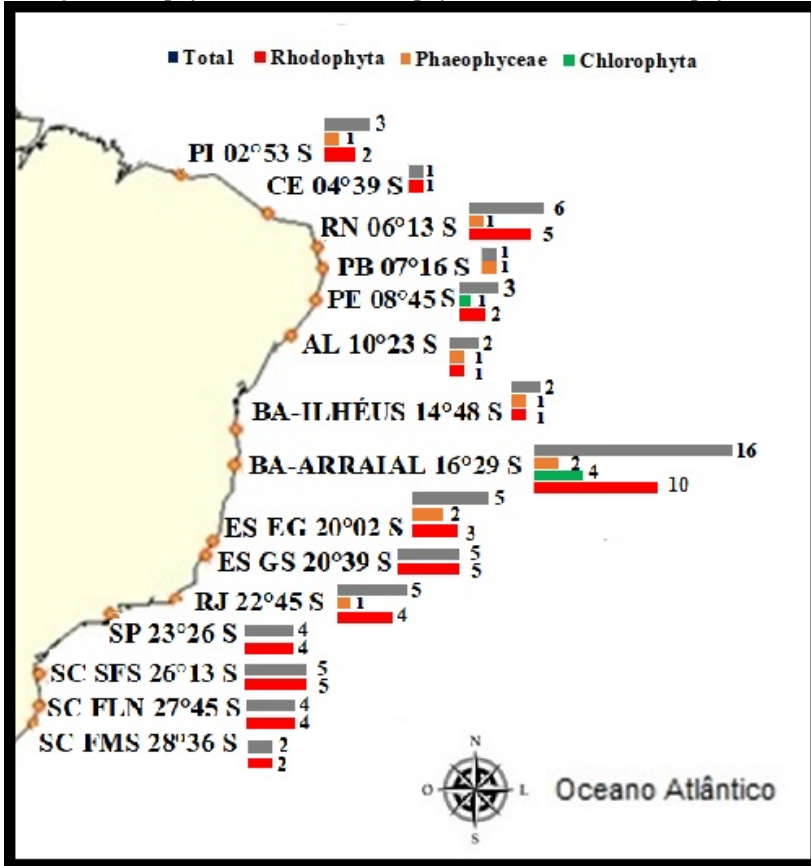
As áreas mais ricas foram aquelas relacionadas aos estados da Bahia e Espírito Santo, enquanto a área onde se observou valores significativamente maiores de biomassa foi aquelas de Pernambuco (Figura 3-4 a e b). O táxon mais abundante foi *Halimeda* e presente em bancos extensos com elevada dominância de *Halimeda opuntia* em Pernambuco.

Figura 3-4 Índice de riqueza específica média (a) e biomassa média de algas calcárias (b) das áreas de coleta na região entremarés do litoral do Atlântico sul (onde valores médios são acompanhados do erro padrão e letras diferentes significam diferenças significativas considerando o teste a posteriori SNK, n=30). **Obs.:** BA-I= Bahia ILHÉUS; BA-A= Bahia-ARRAIAL; ES-N = ESEG; e ES-S =ESGS – conforme quadro 3-1).



Das 30 espécies, foram selecionadas 25, com biomassa adequada para o DRXP.

Figura 3-5 Número de ocorrência de espécies analisadas ao longo da costa oeste do Atlântico Sul. Legenda das barras: Azul= Total geral de espécies local; Laranja= Phaeophyceae; Verde= Chlorophyta; e Vermelho= Rhodophyta.



3.2 Riqueza de carbonatos: qualificação e quantificação relativa

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram majoritariamente estruturas celulares relacionadas à presença de cristais de aragonita e calcita magnesiana. Os cristais de quartzo massivamente presentes em algumas amostras, observados nos padrões de DRXP, são oriundos do meio, agregados ou adsorvidos durante o processo de calcificação.

Alguns padrões de DRXP apresentaram formas cristalinas que, apesar da exaustiva pesquisa em bancos de dados para os prováveis cristais formados, como magnesita, vaterita, etc., não foram possíveis de identificar, com isso, quantificar de forma completa cada carbonato. Dessa forma, os resultados foram descritos na forma de proporção relativa entre os cristais identificados em cada amostra e descritos a seguir, conforme Quadro 3-2. Subsequentemente, foram também apresentados nas figuras 3-6, 3-7, 3-8 e 3-9, onde observa-se a porcentagem relativa de aragonita e calcita magnesiana em função da latitude, e subsequentemente, foram apresentados por tópicos em função de grupo, família e/ou gênero. Apesar disso, obteve-se para DRXP os índices referentes à qualidade do refinamento, R_{WP} : 8 – 14 e GOF: 1- 3, que são considerados aceitáveis.

As principais formas cristalinas identificadas e quantificadas para a costa oeste do Atlântico sul foram: Calcita Magnesiana para as Corallinales (Rhodophyta) e Aragonita para as Galaxaureaceae, Chlorophyta e Phaeophyceae. Foram encontrados também traços, porcentagem relativa inferior a 3%, de Calcita e Dolomita. Na figura 3-10 observam-se a porcentagem relativa total dos cristais principais cristais encontrados ao longo da costa.

Quadro 3-2 Carbonatos encontrados verso esperados (literatura), dos grupos Rhodophyta, Chlorophyta e Phaeophyceae. **Síglas:** **D** = dolomita; **C** = Calcita; **Cm** = calcita magnesiana; **A**= aragonita; **NaCl** = cloreto de sódio; **N** = não calcifica. **Cristalito** = média do tamanho dos domínios cristalinos expressados em nanômetros (nm). **Volume celular (cristalito)** = em Angstroms cúbico (Å^3). **Códigos sobrescritos de referências na coluna “Descrito Literatura”:** **1**= Smith *et al.* 2012, para espécie; **2**= Arunkumar *et al.*, 2014, para espécie; **3**= Borowitzka, 1987, para espécie; **4**= Smith *et al.* 2012, esperado para o gênero em geral. **5**=) Arunkumar *et al.*, 2014, esperado para o gênero em geral. **6**= Borowitzka, 1987, esperado para o gênero em geral; **7**= Arunkumar *et al.*, 2014, esperado para família; **8**= Borowitzka, 1987, esperado para família; **9**= Lowenstam and Weiner, 1987; **10**= Borowitzka, 1974. **OBS:** Todos os valores dispostos na tabela, mesmo a quantificações, referem-se ao intervalo de

ocorrência registrado entre espécimes e não à média estatística, devido ao cunho descritivo deste trabalho.

Grupo	Espécies	Aragonita			Calcita Magnésiana			Outros				Mg:Ca	Ocorrência
		Aragonita %	Cristalito (nm)	Volumen Celular (A ³)	Calcita Magnésiana %	Cristalito (nm)	Volumen Celular (A ³)	Quartzo %	NaCl	Tracos <= 3%	Descrito Literatura		
Rhodophyta, Corallinales	Corallinaceae												
	<i>Amphiroa anastomosans</i>	21	29,3	227,6	57	40,8	352,3	22		D	C ^{4,8} , Cm ⁴	5	RJ
	<i>Amphiroa beauvoisii</i>	4	161,3	227,8	95	48,3	352,4	1			C ^{1,8}	4	ESGS
	<i>Amphiroa fragilissima</i>	3- 25	66- 261	227,6 228	60- 95	32- 57,6	350 352,5	15		C	C ^{2,8} , Cm ^{1,2} , A ² , D ²	2-9	PE, ESEG, RJ, SP
	<i>Arthrocardia gardneri</i>	0- 8	93,3	227,78	90- 100	43- 61	351,5 354,4	8		C	C ^{4,8} , Cm ⁴	3-9	ESEG, ESGS, SCSFS, SCLSN, SCSEFM, SCFLN
	<i>Arthrocardia stephensonii</i>				98	52,5	353,0	2		C	C ^{4,8} , Cm ⁴	5	
	<i>Cheilosporum sagittatum</i>	0- 6	54,8	229,20	77- 100	58,2 -63	352,0 352,6	16			C ^{7,8} , Cm ⁷	6-8	BA2015, SCSFS
	<i>Corallina officinalis</i>				97- 100	50,8 - 66,8	351,2 352,7	3			C ^{1,5,8} , Cm ^{1,5}	1-9	PI, BA ILHÉUS ESEG, ESGS, SP
	<i>Jania adhaerens</i>	3- 17	76- 9458	220- 228	58- 94	45- 85	351,4- 353,22	24		C	C ^{4,8} , Cm ⁴	0,1- 8	PI, CE, PE, AL, BA ARRAIAL, ESGS, RJ, SP, SCSFS
	<i>Jania capilacea</i>				25- 100	36- 66	351,8- 353,26	75		C	C ^{4,8} , Cm ⁴	0,1- 10	BA ARRAIAL, RJ, SP, SCFLN SCSFS
	<i>Jania rubens</i>	5	60	229	72- 99	29- 71	349,5- 353,3	1- 27		C	C ^{1,2,8} , Cm ^{1,2} , A ² , D ²	0,1- 7	PE, ESGS, SCSFS, SCFLN, SCFSM

Continuação de tabela 3-2:

Grupo	Espécies	Aragonita			Calcita Magnésiana			Outros				Mg:Ca	Ocorrência
		Aragonita %	Cristalito (nm)	Volume Celular (Å ³)	Calcita Magnésiana %	Cristalito (nm)	Volume Celular (Å ³)	Quartzo %	NaCl	Traços < 3%	Descrito Literatura		
Rhodophyta, continuação	Peyssonneliaceae												
	<i>Peyssonnelia inamoena</i>	70	157,5	227,9	20	88	352,4	10			N ¹ , A ^{3,6}	1	BA2015
	Galaxauraceae												
	<i>Galaxaura marginata</i>	90	42-146	227,7	7	24-1373	353,4 - 356	10			A ⁹	1-6	RN, BA2015
	<i>Galaxaura obtusata</i>	80	115	227,7	9	542	353	11			A ⁹	4	RN
	<i>Tricleocarpa cylindrica</i> <i>Tricleocarpa fragilis</i>	88 95	65 79	227,7 227,7				1 10 mil	11		A ⁹ A ⁹	1 2	BA2015 BA2015
Chlorophyta	Dasycladaceae												
	<i>Neomeris annulata</i>	92	147,4	227,6	5	10 mil	353,5	1	3		A ^{3,3L10} , C ² , Cm ² , D ²	1	BA ARRAIAL
	Halimedeaceae												
	<i>Halimeda discoidea</i>	70-82	74-181	227,7 - 228	0-14	59,3	355,3	16	2-15		A ^{3,5} , C ² , Cm ² , D ²	3-5	BA ARRAIAL, BA2015
	<i>Halimeda opuntia</i>	95	100 - 137	227,6	-5	31-403	353,9 - 354,1				A ^{3,5} , C ² , Cm ² , D ²	0,1-6	PE
	<i>Halimeda Tuna</i>	84	140	228,8	11	20,2	357,4	4	1		A ^{3,5} , C ² , Cm ² , D ²	4	BA2015
Phaeophyceae	Udoteaceae												
	<i>Udotea cyathiformis</i>	60-95	59,5-61,3	227,5-228	5-21	75-174	287,5-353,4	18	C		A ⁵ , C ⁶ , Cm ² , D ²	0,1-2	BA ARRAIAL, BA 2015
	Dictyotaceae												
<i>Padina antillarum</i>	57	67,5	227,9	40	10 mil	357,4	3			A ⁶	7	ESEG	
<i>Padina boergesenii</i>	45-63	57-108	227,1 - 227,9	9-25	48,5-823	353-354,2	17-38			A ³ , Cm ²	0,01-26	RN, AL	
<i>Padina gymnospora</i>	28-90	2-10 mil	226 - 232,4	5-66	17-10 mil	352,6 - 363,4	5-40			A ⁶	1-19	PI, PB, BA ILHEUS, ESEG, ESGS, RJ	
<i>Padina sanctae-crucis</i>	50-83	76-107	226,8 - 228	13-28	31-90	352,6 - 355,6	9			A ⁶	1-19	BA ARRAIAL	
<i>Lobophora variegata</i>	28-35	109 - 203	227,4	36-45	67-132	353,2 - 353,5	23-35			N	6-10	BA ARRAIAL	

Figura 3-6 Rhodophyta Corallinaceae: porcentagens relativas de calcita magnesiana e aragonita dentro do grupo, ao longo da costa. *PB não apresentou biomassa suficiente para estudo.

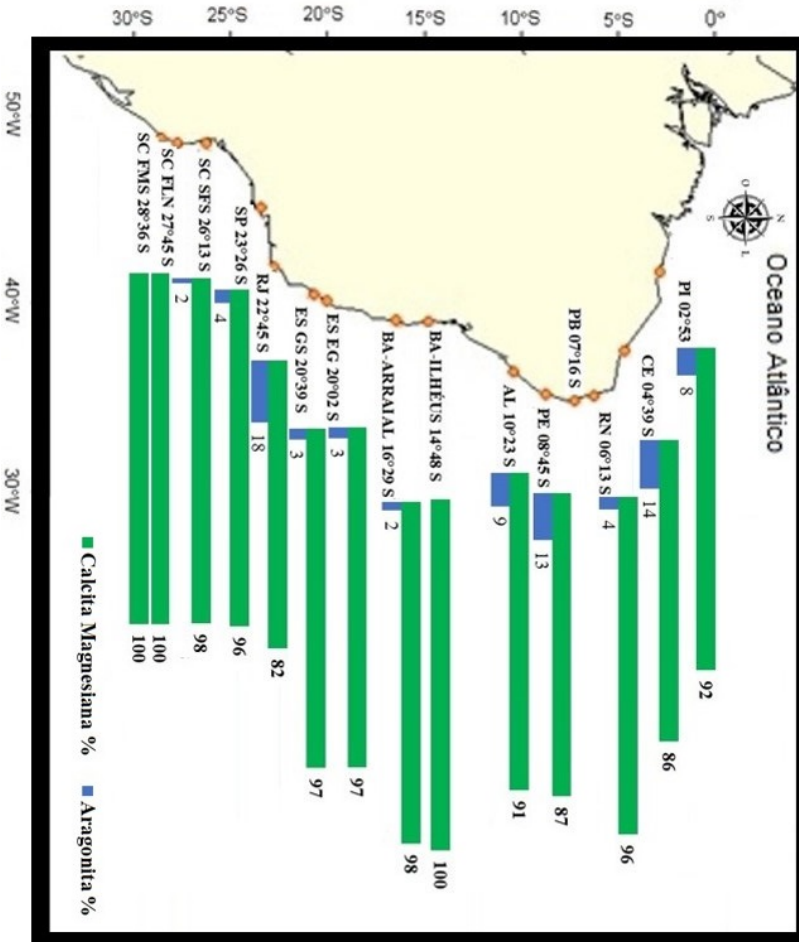


Figura 3-7 Rhodophyta Galaxaureaceae e Peyssoneliaceae: porcentagens relativas de calcita magnesiana e aragonita dentro do grupo, ao longo da costa.

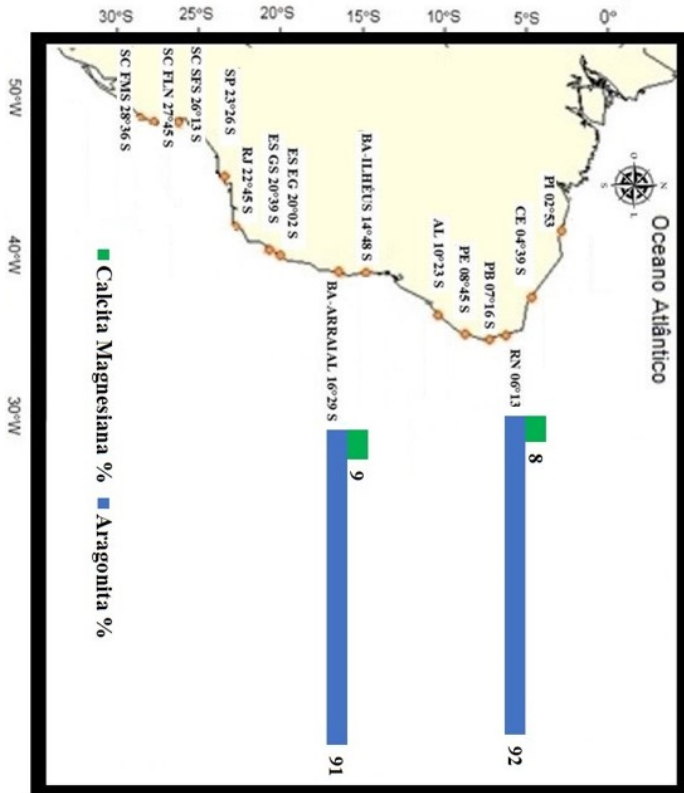


Figura 3-8 Phaeophyceae: porcentagens relativas de calcita magnesiânica e aragonita dentro do grupo, ao longo da costa.

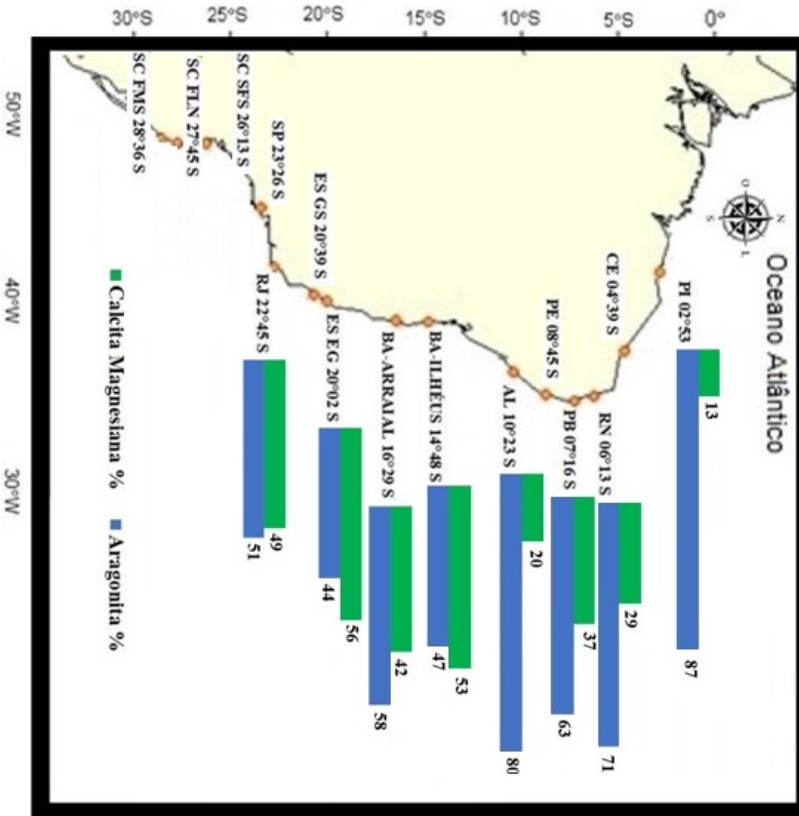


Figura 3-9 Chlorophyta: porcentagens relativas de calcita magnesiana, aragonita e traços de calcita, dentro do grupo, ao longo da costa.

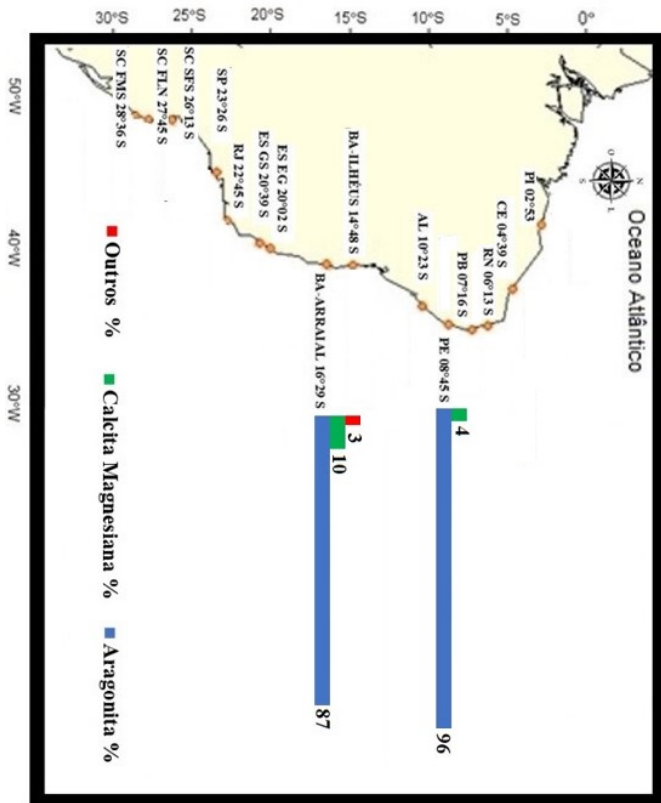


Figura 3-10 Porcentagem relativa total dos cristais principais encontrados ao longo da costa. **Nota:** Calcita, Dolomita e NaCl menores que 1%.



3.3 RHODOPHYTA

Foram analisadas três ordens deste grupo. Para a ordem Corallinales foram avaliados alguns dos gêneros representantes da família Corallinaceae; para ordem Peyssonneliales, foi avaliada a família Peyssonneliaceae; e para a ordem Nematiales, a família, Galaxaureaceae foi avaliada.

Na família Corallinaceae foram analisados os gêneros *Amphiroa*, *Arthrocardia*, *Cheilosporum*, *Corallina* e *Jania*. Enquanto que na família Galaxaureaceae foram analisados os gêneros *Tricleocarpa* e *Galaxaura*. Finalmente, na família Peyssonneliaceae, o gênero *Peyssonnelia* foi investigado. De modo geral, este grupo apresentou predominância pela deposição de calcita magnésiana, conforme a figura 3-11.

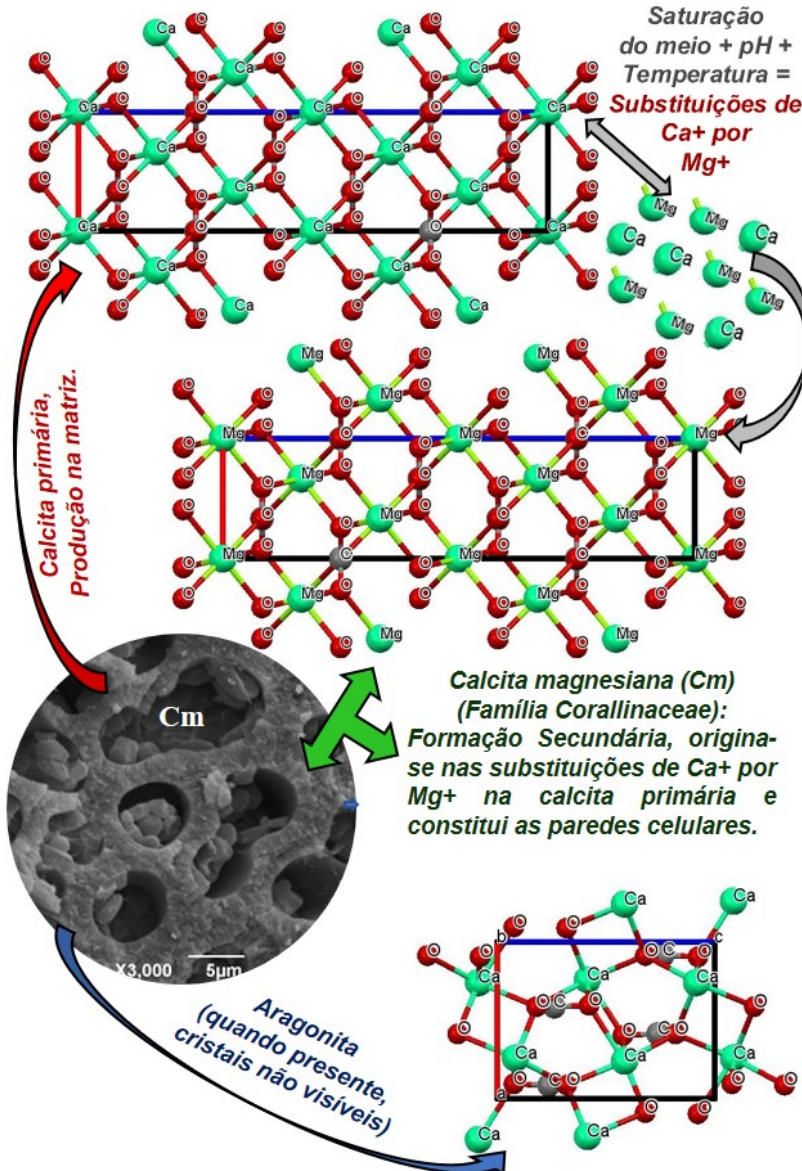
Figura 3-11 Porcentagem relativa de cristais de carbonatos no grupo Rhodophyta.



3.3.1 Corallinaceae

A família *Corallinaceae* apresentou predominantemente deposição de cristais de calcita magnesiânica. Detectou-se via EDS, a presença dos íons de Mg^{+} em todas as amostras desta família. Algumas espécies apresentaram porcentagens relativas de aragonita. A figura 3-12 mostra um exemplar de *Jania rubens*, onde observa-se as paredes celulares repletas de calcita magnesiânica, bem como, um esquema explicativo sobre carbonatos.

Figura 3-12 Corte de exemplar de *Jania rubens*: observa-se padrão ordenado da calcita magnesiana (**Cm**) presente predominantemente em todos os gêneros analisados da família Corallinaceae. Aumento de 3.000 vezes. Predominância de Calcita magnesiana e presença de aragonita. Foto e esquema da autora.



3.3.1.1 *Amphiroa*

O estudo do gênero *Amphiroa* foi composto por 3 espécies: *Amphiroa anastomosans* Weber-van Bosse (1904), *Amphiroa beauvoisii* J. V. Lamouroux (1816) e *Amphiroa fragilissima* (Linnaeus) J. V. Lamouroux (1816), todas coletadas no verão de 2013.

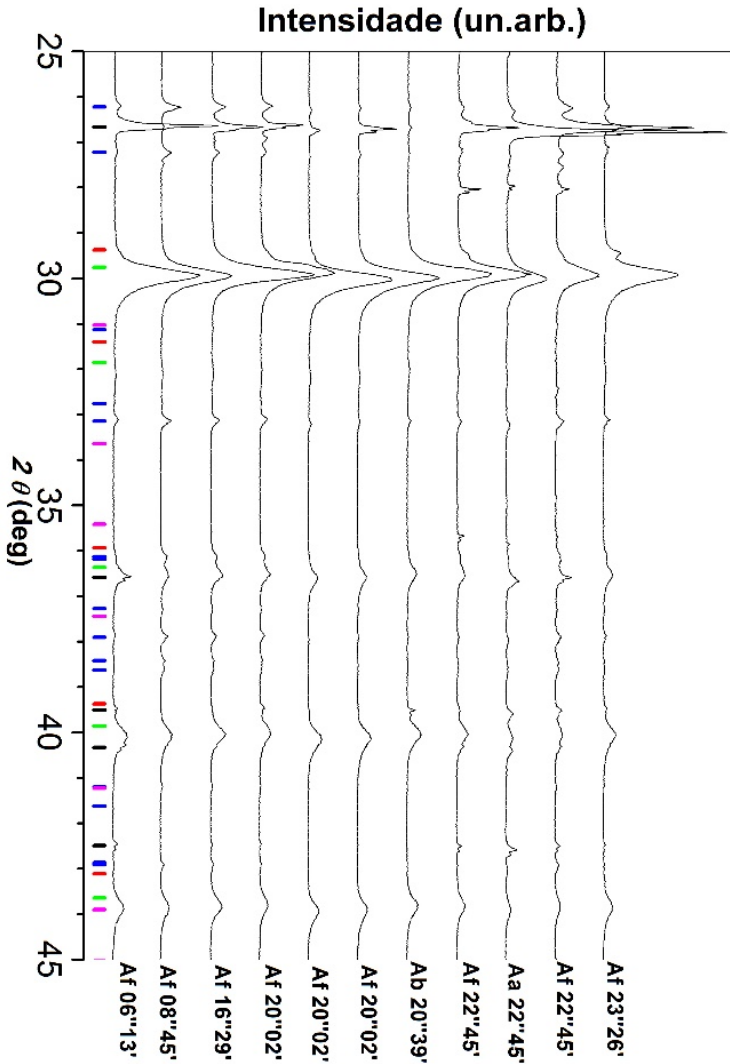
A ocorrência deste gênero foi registrada nos estados de Pernambuco, Espírito Santo, Rio de Janeiro e São Paulo. No EDS, se encontrou Mg^{2+} , que corrobora a presença de calcita magnesiana.

O DRX deste gênero apresentou porcentagens relativas que variaram entre 3% e 25% de aragonita, com grande variabilidade intra e interespecies, mas comumente identificado como forma de calcificação secundárias em espaços intercelulares ou conceptáculos vazios.

A porcentagem relativa de cristais de quartzo variou de 1% a 22%. Cristais de calcita não passaram de 3% quando presentes enquanto a porcentagem relativa da calcita magnesiana foi superior a 50%, forma cristalina observada como majoritária na estrutura da parede celular. O cristalito da calcita magnesiana variou de 32 a 57.5 nm, enquanto que o da aragonita apresentou variação de 29 a 261 nm. Volume de célula unitária ficou entre $227,8\text{\AA}^3$ e 228\AA^3 , quanto que a calcita magnesiana ficou entre 350\AA^3 e $352,3\text{\AA}^3$. As razões de Mg/Ca, obtidas pelo EDS, variaram de 2 a 9 (Quadro 3-2)

A seguir, na figura 3-13, observam-se os picos de Bragg, onde calcita e calcita magnesiana estão indicadas pelos traços de cores vermelho (■) e verde (■), respectivamente.

Figura 3-13 Padrões DRXP das amostras do gênero *Amphiroa*, coletadas entre as regiões nordeste e sudeste, situadas na costa oeste do Atlântico sul. Foram ordenados de baixo para cima em função da latitude, onde: **Aa** = *A. anastomosans*; **Ab** = *A. beauvoisii* e **Af** = *A. fragilissima*. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ou ■), calcita (vermelha ■), calcita magnesiana (verde ■), dolomita (magenta ■), quartzo (preto ■) e cloreto de sódio (cinza ■).



3.3.1.2 *Arthrocardia*

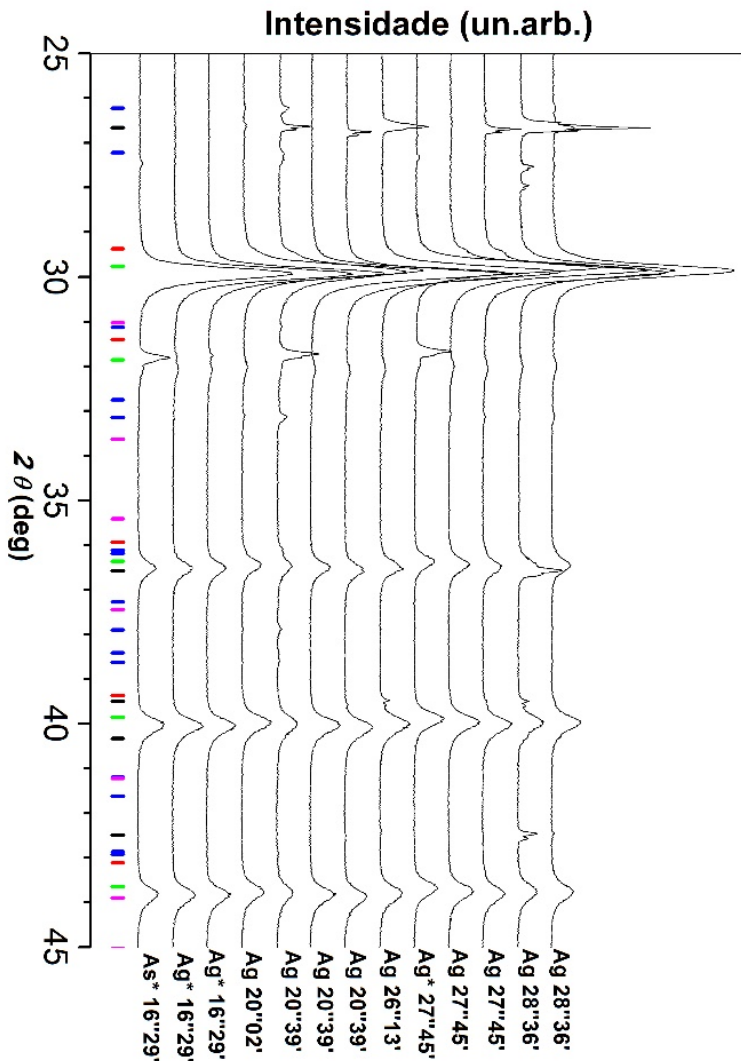
O gênero *Arthrocardia* foi representado por 2 espécies: *Arthrocardia gardneri* Manza (1937) e *Arthrocardia stephensonii* Manza (1937).

Arthrocardia esteve representada nos dois pontos amostrais do estado do Espírito Santo e nos três pontos amostrais de Santa Catarina. A Difração de Raios X do gênero apresentou porcentagem relativa de até 8% de aragonita, resultado de processo de calcificação secundária, cerca de 2% a 8% de quartzo, e os cristais de calcita não passaram de 3% quando presentes. A porcentagem relativa de calcita magnesiana ficou acima de 90%, constituindo a parede celular,

No EDS, a presença de Mg^{2+} foi detectada. O cristalito da calcita magnesiana variou de 43 a 61 nm, quanto que a aragonita ficou em 93 nm. O volume de célula unitária ficou em $227,8 \text{ \AA}^3$ para a aragonita enquanto que a calcita magnesiana ficou entre 350 \AA^3 e $352,3 \text{ \AA}^3$. A razão de Mg/ Ca ficou entre 6 e 8. (Quadro 3-2)

A seguir, na figura 3-14, observa-se os picos de Bragg, onde calcita e calcita magnesiana estão indicadas pelos traços de cores vermelho (■) e verde (■), respectivamente.

Figura 3-14 Padrões DRXP das amostras do gênero *Arthrocardia*, coletadas entre as regiões nordeste, sudeste e sul, situadas na costa oeste do Atlântico sul. Foram ordenados de baixo para cima em função da latitude, onde: Ag = *A. gardneri* e As = *A. stephensonii* (*) = coleta de 2015. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ou ■), calcita (vermelha ■), calcita magnesiana (verde ■), dolomita (magenta ■) quartzo (preto ■) e cloreto de sódio (cinza ■).



3.3.1.3 *Cheilosporum*

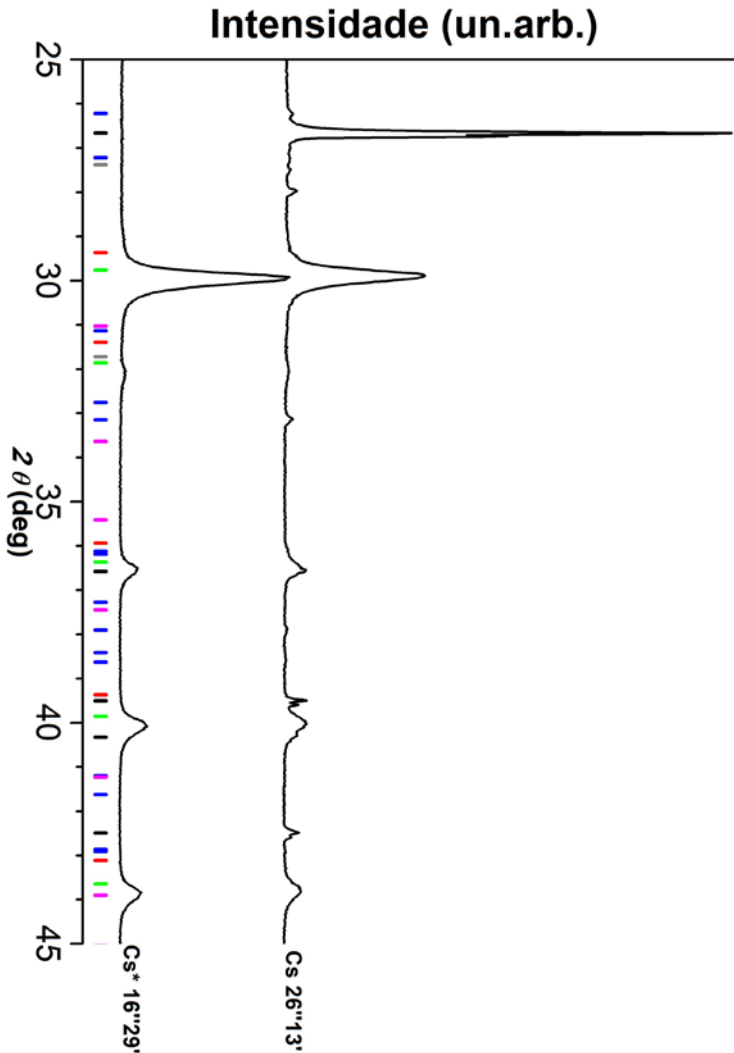
O estudo do gênero *Cheilosporum* foi representado unicamente pela espécie *Cheilosporum sagittatum* J. V. Lamouroux Areschoug (1852), com amostras coletadas entre 2013 e 2015.

A ocorrência de *Cheilosporum* foi registrada em Santa Catarina (São Francisco do Sul, SCSFS) em 2013 e na Bahia (Arraial, BA2015). A difração de raios x deste gênero apresentou porcentagem relativa de até 6% de aragonita, representada por processos de calcificação secundária observado na superfície ou em câmaras vazias no interior do talo. Destaca-se ainda a presença de cerca de 16% de quartzo e os cristais de calcita não passaram de 3% quando presentes. A porcentagem relativa de calcita magnesiana variou entre 77% e 100%, estruturando a parede celular.

No EDS, foi encontrada a presença de Mg^{2+} . O cristalito da calcita magnesiana variou de 58 a 63 nm, quanto que a aragonita ficou em 54,8 nm. O volume de célula unitária ficou em $229,2\text{\AA}^3$ para a aragonita enquanto que a calcita magnesiana ficou entre 352\AA^3 e $352,6\text{\AA}^3$. A razão de Mg/ Ca ficou entre 6 e 8. (quadro 3-2).

A seguir, na figura 3-15, observa-se os picos de Bragg, calcita magnesiana está indicada pelo traço de cor verde (■).

Figura 3-15 Padrões DRXP das amostras do gênero *Cheilosporum* coletadas entre as regiões nordeste e sul, situadas na costa oeste do Atlântico sul. Foram ordenados de baixo para cima em função da latitude, onde: Cs = *Cheilosporum sagittatum*, e (*) = coleta de 2015. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ou ■), calcita (vermelha ■), calcita magnésiana (verde ■), dolomita (magenta ■) quartzo (preto ■) e cloreto de sódio (cinza ■).









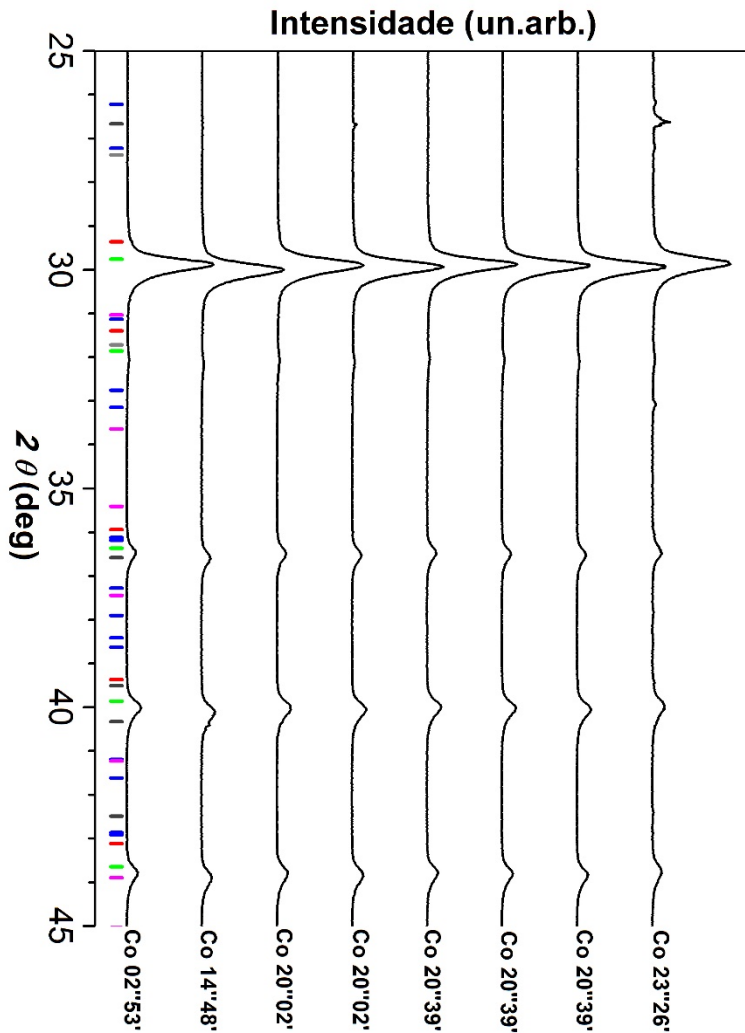
3.3.1.4 *Corallina*

O estudo do gênero *Corallina* foi representado unicamente pela espécie *Corallina officinalis* Linnaeus (1758).

A ocorrência de *Corallina* foi registrada desde a costa do Piauí, seguindo pela Bahia, Espírito Santo e São Paulo. A difração de raios x do gênero apresentou porcentagem relativa entre 97% a 100% de calcita magnesiana na parede celular e cerca de 3% de quartzo, cuja localização no talo não foi esclarecida. No EDS, foi detectada a presença de Mg^{2+} . O cristalito da calcita magnesiana variou de 58,2 a 60 nm, e o volume de célula unitária ficou em $351,2 \text{ \AA}^3$ e $351,2 \text{ \AA}^3$. A razão de Mg/ Ca ficou entre 6 e 8. (Quadro 3-2)

A seguir, na figura 3-16, observa-se os picos de Bragg, onde calcita e calcita magnesiana estão indicadas pelos traços de cores vermelho (■) e verde (■), respectivamente

Figura 3-16 Padrões DRXP das amostras do gênero *Corallina* coletadas entre as regiões nordeste e sudeste, situadas na costa oeste do Atlântico sul. Foram ordenados de baixo para cima em função da latitude, onde: Co = *C. officinalis*. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ou ) , calcita (vermelha ) , calcita magnesiana (verde ) , dolomita (magenta ) , quartzo (preto ) e cloreto de sódio (cinza ) .



3.3.1.5 *Jania*

O gênero *Jania* foi representado por 3 espécies, *Jania adhaerens* J.V.Lamouroux (1816), *Jania capillacea* Harvey (1853) e *Jania rubens* (Linnaeus) J. V. Lamouroux (1816).

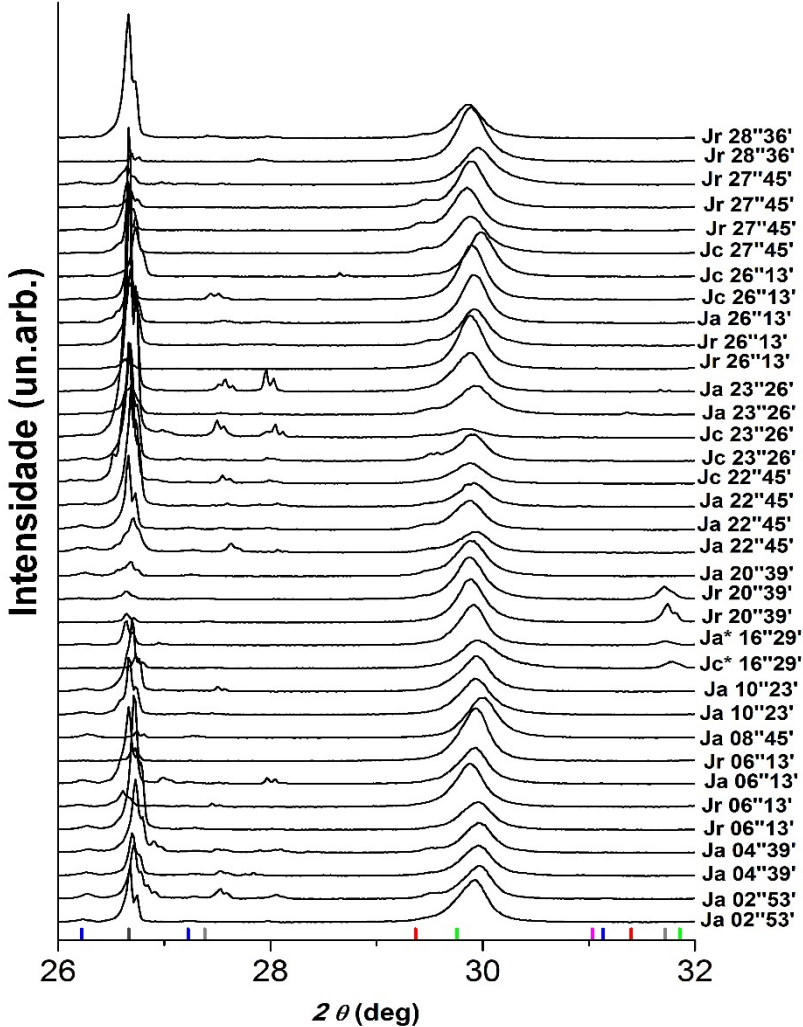
A ocorrência de *Jania* foi registrada desde a costa do Piauí, seguindo pelo Ceará, Rio Grande do Norte, Pernambuco, Alagoas, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo e Santa Catarina. No EDS, foi verificada a presença de Mg^{2+} , o que corrobora a presença de calcita magnesiana.

As difrações de Raios X das espécies *J. rubens* e *J. capillacea*, do ponto de vista dos carbonatos, apresentaram majoritariamente calcita magnesiana, com presença de traços (até 3%) de calcita na parede celular. Todas amostras apresentaram cristais não biogênicos de quartzo (entre 5 a 12% para *J. rubens* e de 7 a 53% para *J. capillacea*). A espécie *J. adhaerens* também apresentou calcita magnesiana, traços de calcita e quartzo, porém consideráveis porcentagens relativas de aragonita (entre 4 % e 14 %) foram observadas.

O tamanho do cristalito da calcita magnesiana variou, para as espécies *J. rubens*, *J. capillacea* e *J. adhaerens*, entre 29-71, 36-66, e 45-85 nm, respectivamente. Em *J. adhaerens*, o tamanho do cristalito da aragonita variou entre 76 e 9458 nm. O volume de célula unitária de calcita magnesiana variou, para as espécies *J. rubens*, *J. capillacea* e *J. adhaerens*, entre 349,5-353,3; 351,8 -353,26; e 351,4-353,2 2 Å³, respectivamente. Em *J. adhaerens*, o volume da aragonita foi 229Å³. A razão de Mg/ Ca ficou entre 0,1 e 10. (Quadro 3-2)

A seguir, na figura 3-17, observa-se os picos de Bragg, onde calcita e calcita magnesiana estão indicadas pelos traços de cores vermelho (■) e verde (■), respectivamente.

Figura 3-17 Padrões DRXP das amostras do gênero *Jania* coletadas desde a região nordeste até a região sul na costa oeste do Atlântico sul. Foram ordenados de baixo para cima em função da latitude, onde: Ja = *J. adhaerens* e Jc = *J. capillacea*. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ou ■), calcita (vermelha ■), calcita magnesiana (verde ■), dolomita (magenta ■) quartzo (preto ■) e cloreto de sódio (cinza ■).

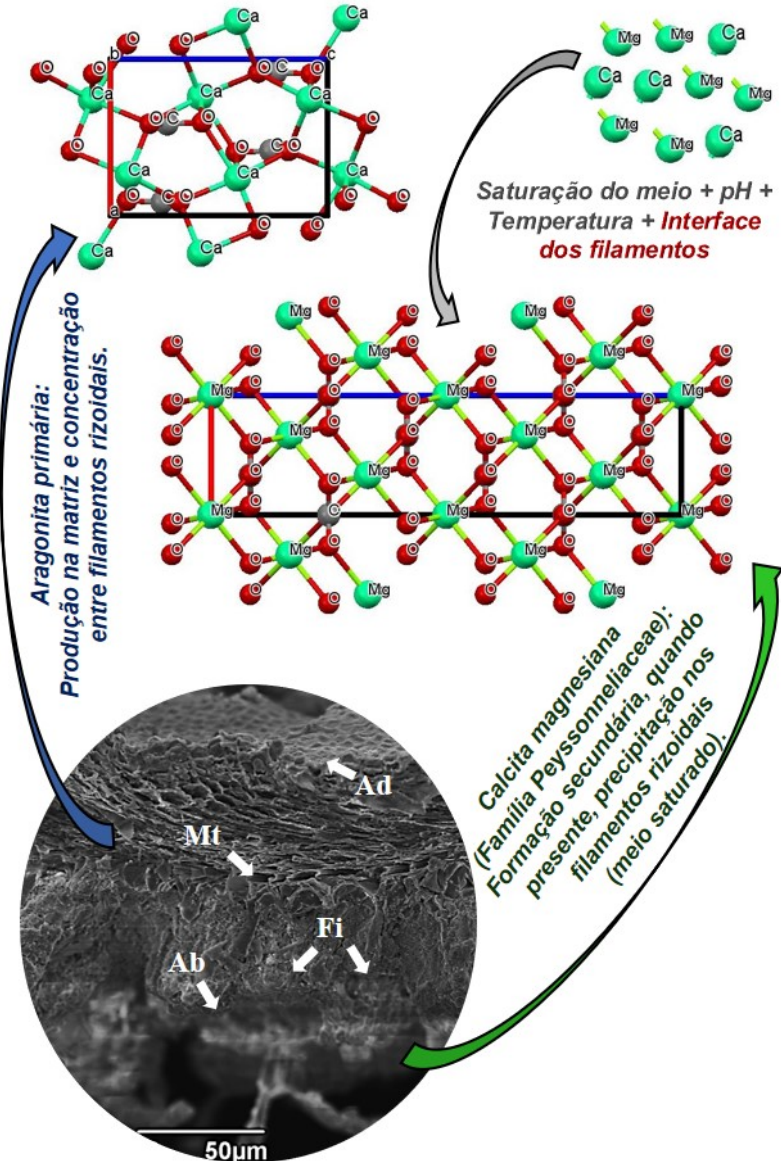


3.3.2 Peyssoneliaceae

A família Peyssoneliaceae esteve representada pelo táxon *Peyssonelia inamoena* Pilger e apresentou aragonita como forma cristalina predominante.

Na figura 3-18, corte de um exemplar de *Peyssonelia*, onde pode-se observar estruturas de organização e carbonatos depositados.

Figura 3-18 Corte: exemplar de *Peyssonmelia*. **Ad**) face adaxial; **Ab**) face abaxial; **Fi**) filamentos que proporcionam interface para a deposição de carbonatos; **Mt**) região da matriz de nucleação. Nucleação primária: Aragonita. Saturação do meio promove precipitação de Calcita Magnésiana. Foto do autor.

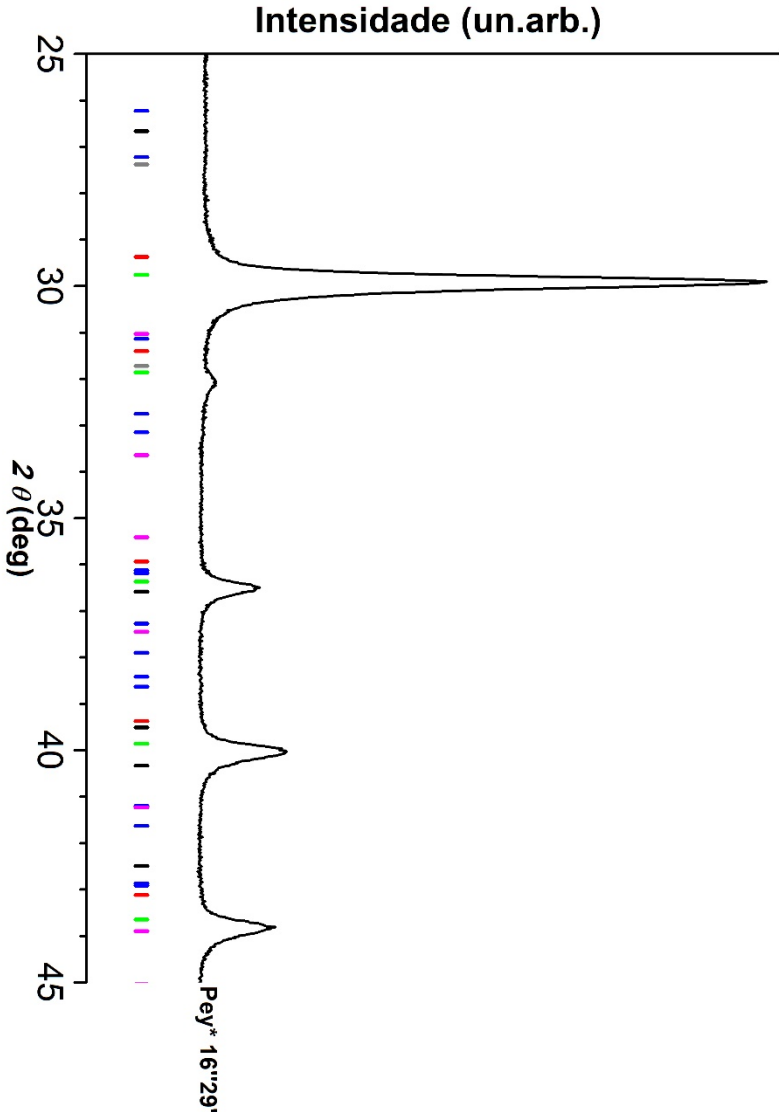


3.3.2.1 *Peyssonnelia*

O estudo da família Peyssonneliaceae foi restrito a uma espécie coletada no verão de 2015, Bahia (BA2015): *Peyssonnelia inamoena* Pilger (1911) devido à baixa biomassa de 2013. Houve a presença de Mg^{+2} caracterizado pelo EDS. A difração de Raios X do espécime apresentou porcentagem relativa de aragonita de 70%, até 20% de calcita magnesiana, e quartzo até 10%. Estes carbonatos estão concentrados na região ventral entre filamentos rizoidais. O tamanho do cristalito da aragonita foi de 157,5 nm enquanto que, para a calcita magnesiana, foi de 88 nm. O volume de célula unitária da aragonita foi $227,9\text{Å}^3$ e para calcita magnesiana, foi de $352,4\text{Å}^3$. A razão de Mg/ Ca ficou em 10. (Quadro 3-2)

A seguir, na figura 3-19, observa-se os picos de Bragg, onde aragonita e calcita magnesiana estão indicadas pelos traços de cores azul (■) e verde (■), respectivamente.

Figura 3-19 Padrão DRXP da amostra da família Peyssonneliaceae coletado nordeste da costa oeste do Atlântico Sul de 2015, onde: **Pey** = *P. inamoena*, e (*) = coleta de 2015. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ■), calcita (vermelha ■), calcita magnesiana (verde ■), dolomita (magenta ■) quartzo (preto ■) e cloreto de sódio (cinza ■).

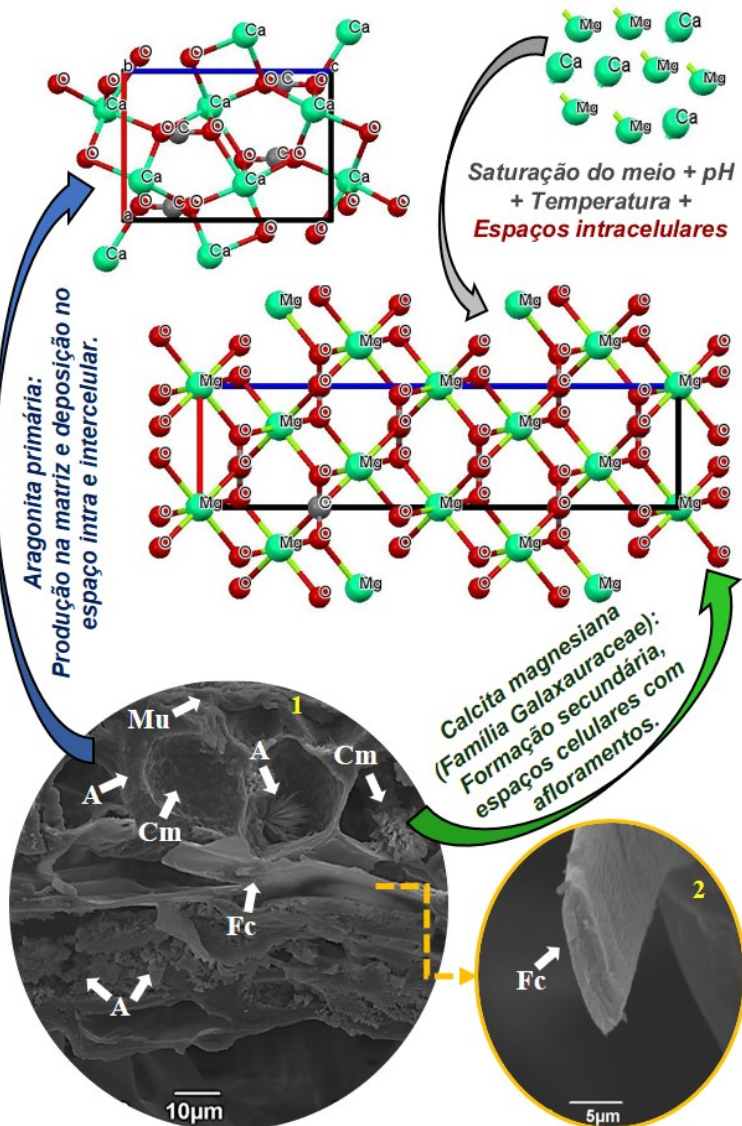


3.3.3 Galaxaureaceae

A família Galaxaureaceae esteve representada pela espécie *Tricleocarpa cylindrica* (J. Ellis & Solander) Huisman & Borowitzka e apresentou deposição dominante de cristais de aragonita e pouco ou nenhum traço de calcita magnésiana, no espaço intercelular. No EDS observou-se pouca presença de Mg²⁺.

Na figura 3-20 (1), pode-se observar a deposição de cristais inter e intracelular, bem como, espaços com afloramentos cristalinos. Na figura 3-21 (2), observa-se o detalhe do filamento de carbono que dá sustentação ao talo.

Figura 3-20 Conformação cristalina da família Galaxauraceae, via MEV. Predominância de aragonita. 1) Detalhe de corte onde se observa a deposição inter e intracelular de cristais. 2) Detalhe do filamento carbonático de sustentação do talo. **Síglas:** **A** = aragonita em formato de espícula ou agulhas; **Cm** = provável calcita magnesiana; **Fc** = Filamento carbonático de sustentação central; **Mu** = região da mucilagem. Fotos do autor.



3.3.3.1 *Galaxaura* e *Tricleocarpa*

O estudo da família *Galaxaureaceae* foi composto por 4 espécies coletadas nos verões de 2013 e 2015: *Galaxaura marginata* (Ellis & Solander) J.V. Lamouroux (1816), *Galaxaura obtusata* (J.Ellis & Solander) J.V.Lamouroux (1816), *Tricleocarpa cylindrica* (J.Ellis & Solander) Huisman & Borowitzka (1990) e *Tricleocarpa fragilis* (Linnaeus) Huisman & R.A.Townsend (1993). O estudo contou com exemplares do Rio Grande do Norte, de 2013 e da Bahia, coletados em 2015. (Quadro 3-2)

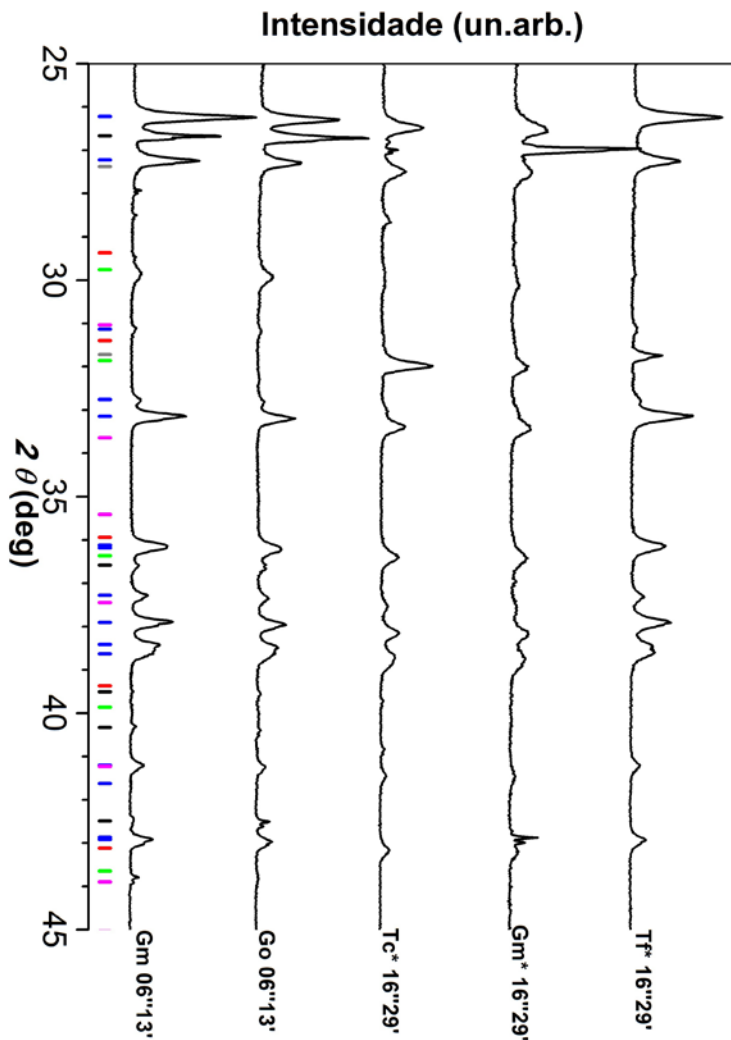
A presença de Mg^{2+} em alguns exemplares, caracterizados pelo EDS, que comprova a presença de calcita magnésiana em algumas espécies.

A difração de Raios X dos espécimes da família *Galaxaureaceae* apresentaram porcentagem relativas de aragonita de 80% a 95%, até 9% de calcita magnésiana, e quartzo até 11%. Em relação aos carbonatos, a espécie *T. cylindrica*, apresentou unicamente cristais de aragonita.

O tamanho do cristalito da aragonita variou entre 42-146 nm enquanto que, para a calcita magnésiana, variou de 24-10000 nm. O volume de célula unitária da aragonita foi único: $227,7 \text{ \AA}^3$. Para a calcita magnésiana, variou de $287,3$ a 356 \AA^3 . A razão de Mg/ Ca ficou entre 1 e 6. (Quadro 3-2)

A seguir, na figura 3-21, observam-se os picos de Bragg, onde aragonita e calcita magnésiana estão indicadas pelos traços de cores azul (■) e verde (■), respectivamente.

Figura 3-21 Padrões DRXP das amostras da família *Galaxaureaceae* coletadas na costa oeste do Atlântico sul. Foram ordenados de baixo para cima em função da latitude, onde: **Gm** = *G. marginata*, **Go** = *G. obtusata*, **Tc** = *T. cylindrica*, **Tf** = *T. fragilis* e (*) = coleta de 2015. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ou ■), calcita (vermelha ■), calcita magnésiana (verde ■), dolomita (magenta ■) quartzo (preto ■) e cloreto de sódio (cinza ■).



3.4 CHLOROPHYTA

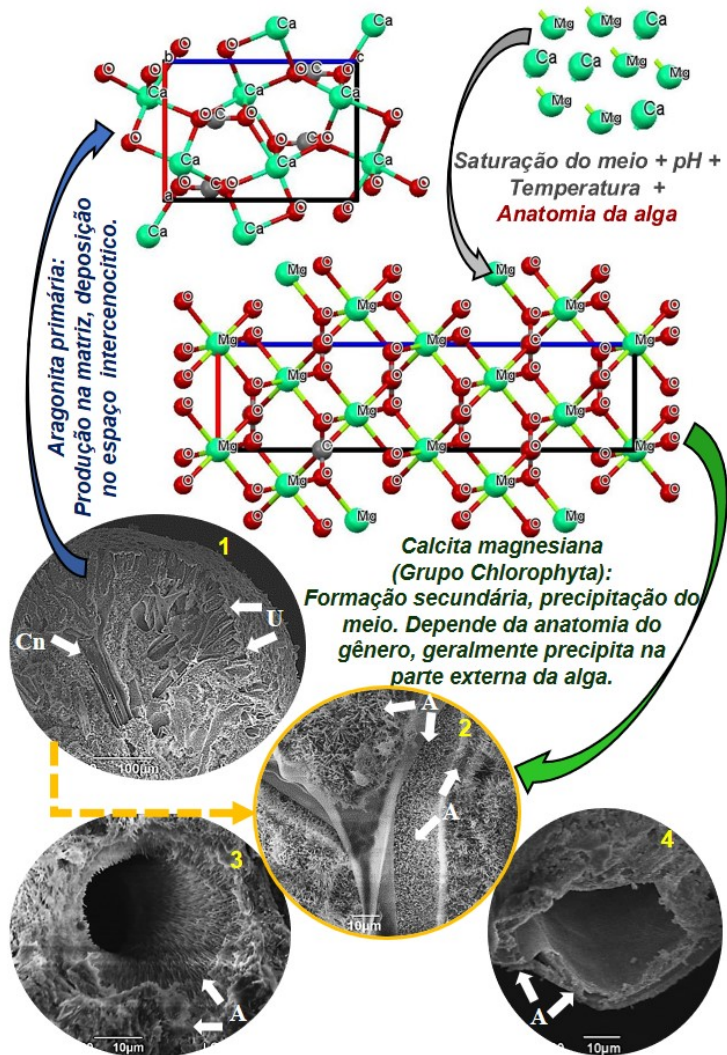
O grupo Chlorophyta foi representado neste trabalho por exemplares de duas famílias da ordem Bryopsidales e um exemplar da ordem Dasycladales, coletados em 2013 e 2015, devido à baixa biomassa em 2013. A família Halimedaceae foi composta pelas espécies *Halimeda discoidea* Decaisne (1842), *Halimeda opuntia* (Linnaeus) J.V. Lamouroux (1816) e *Halimeda tuna* (J.Ellis & Solander) J.V.Lamouroux (1816), enquanto que, a família Udoteaceae, foi representada por uma espécie, a *Udotea cyathiformis* Decaisne (1842). Por fim, a família *Dasycladaceae*, foi representada pela espécie *Neomeris annulata* Dickie (1874).

O grupo apresentou predominância pela deposição de cristais de aragonita no espaço intercenocítico, e pouco ou nenhum traço de calcita magnésiana, evidenciados pela presença de Mg^{2+} no EDS, figuras 3-22, 3-23 e (Quadro 3-2).

Figura 3-22 Porcentagem relativa de cristais encontrados em Chlorophyta: predominância de Aragonita.



Figura 3-23 Deposição de aragonita no grupo Chlorophyta, observadas em MEV: 1) *Halimeda*: Corte da região utricular onde observa-se deposição inter e intracelular de cristais micrométricos. 2) *Detalle*: atenção para crescimento cristalino de aragonita recobrendo e preenchendo várias estruturas, com tamanhos variados, formato predominante de espícula desordenada. 3) *Neomeris*: Espículas micrométricas de aragonita bem organizadas na região central. Região periférica com espículas emaranhadas. 4) *Udotea*: formação nanométrica, possivelmente prismática de aragonita. A = aragonita; Cn = cenócito; e U = região dos utrículos. Fotos do autor.



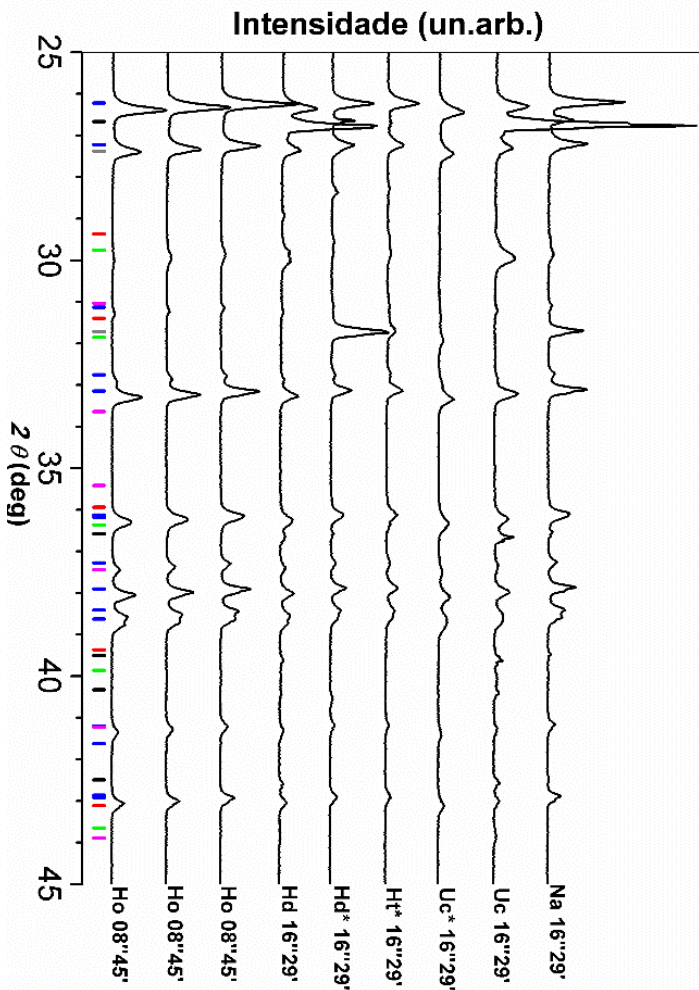
3.4.1.1 *Halimeda, Udotea e Neomeris*

Devido ao baixo número amostral, estas amostras foram tratadas juntas, representando o grupo Chlorophyta.

A ocorrência do grupo foi registrada em Pernambuco em 2013 e na Bahia em 2015, com total de 5 espécies, 9 espécimes. No EDS, houve presença de Mg^{2+} em todas as amostras, que corrobora a presença de calcita magnésiana. A espécie *H. discoidea* de 2015 foi a única espécie que não depositou calcita magnésiana, enquanto que todas as outras amostras apresentaram porcentagem relativa 5-21%, além de variarem entre 2-18% de quartzo na difração de Raios X. A espécie *U. cyathiformis* apresentou a maior porcentagem relativa de calcita magnésiana do grupo, na ordem de 21%, e também de quartzo, até 4%. Por outro lado, os demais espécimes apresentaram variação de 2% a 5% de calcita magnésiana e nada de quartzo.

O tamanho do cristalito da aragonita variou entre 59,5-181 nm enquanto que, para a calcita magnésiana, variou de 20,2-10000 nm. O volume de célula unitária da aragonita variou entre 227,5 a 228,8 Å³. (Quadro 3-2). Para a calcita magnésiana, variou de 287,5-357,4 Å³. A razão de Mg/ Ca ficou entre 0,1 e 5. A seguir, na figura 3-24, observa-se os picos de Bragg, onde aragonita e calcita magnésiana estão indicadas pelos traços de cores azul (■) e verde (■), respectivamente:

Figura 3-24 Padrões DRXP das amostras do grupo Chlorophyta coletadas no Nordeste na costa oeste do Atlântico sul. Foram ordenados de baixo para cima em função da latitude, onde: **Hd** = *H. discoidea*; **Ho** = *H. opuntia*; **Ht** = *H. tuna*; **Na** = *N. annulata*; **Uc** = *U. cyathiformis*; e (*) = coleta de 2015. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ou ■), calcita (vermelha ■), calcita magnesiânica (verde ■), dolomita (magenta ■) quartzo (preto ■) e cloreto de sódio (cinza ■).



3.5 PHAEOPHYCEAE

O grupo constituído pela classe Phaeophyceae foi representado neste trabalho por exemplares da ordem Dictyotales, da família Dictyotaceae, dentro dos gêneros *Padina* e *Lobophora*, todos coletados em 2013.

O gênero *Padina* foi composto por 4 espécies, *Padina boergesenii* Allender & Kraft (1983), *Padina gymnospora* (Kützinger) Sonder (1871), *Padina sanctae-crucis* Børgesen (1914) e *Padina antillarum* (Kützinger) Piccone (1886), enquanto que, o gênero *Lobophora* foi representado por uma única espécie, *Lobophora variegata* (J.V. Lamouroux) Womersley ex E. C. Oliveira (1977).

Tanto no gênero *Padina* como *Lobophora*, apresentaram cristais de aragonita associados tanto a filamentos superficiais, quanto em rizoides, além de íons de Mg^{2+} . Apesar de *Lobophora* não ter área de nucleação de cristais, pode ocorrer a agregação de carbonatos por outras vias, seja pela saturação do ambiente ou pela deposição animal. Nas figuras 3-25 e 3-26 e no Quadro 3-2, observa-se a dominância de deposição de aragonita no grupo Phaeophyceae.

Figura 3-25 Porcentagem relativa de cristais encontrados no grupo Phaeophyceae.

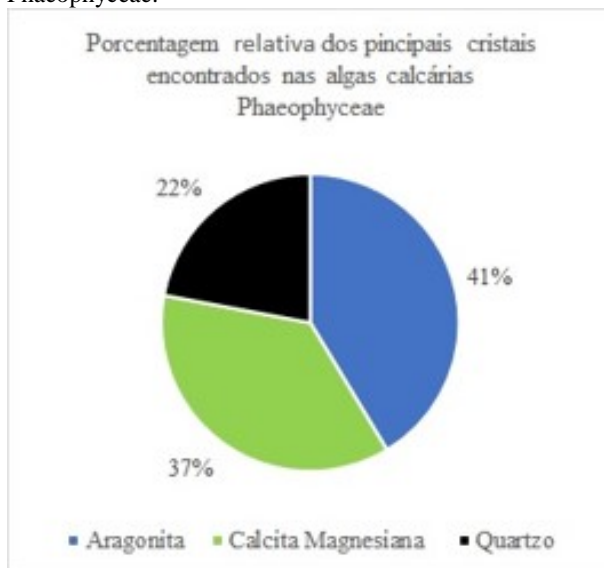
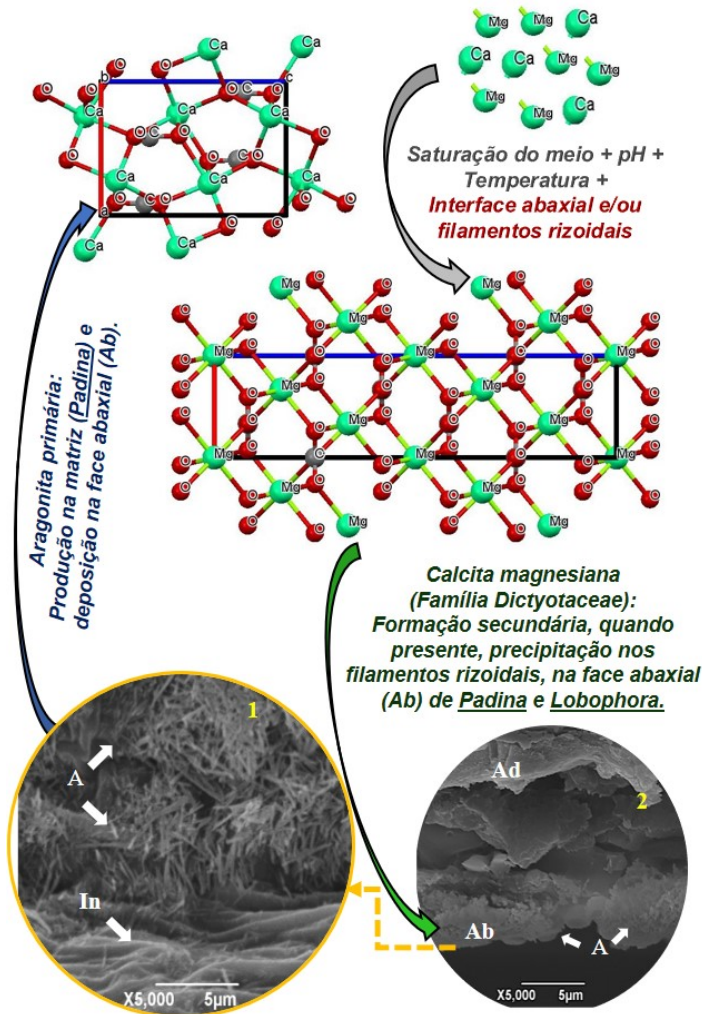


Figura 3-26 Conformação cristalina de *Padina*, do grupo Phaeophyceae via MEV. Predominância de aragonita. **1)** Detalhe do crescimento cristalino de aragonita (**A**) recobrendo parte abaxial do talo. Esta área (**Ab**) é intercalada com áreas não recobertas por cristais, sucessivamente (**In**). **2)** Corte longitudinal, onde observa-se deposição cristais de aragonita na parte abaxial (**Ab**). **Símbolos:** A= aragonita; **Ab** = face abaxial; **Ad** = face adaxial; e **In** = intervalos de áreas com e sem aragonita. Fotos do autor. **Nota:** o gênero *Lobophora*, apesar de não possuir uma matriz de nucleação cristalina, apresentou formação cristalina similar às observadas em *Padina*.



3.5.1.1 *Padina e Lobophora*

A ocorrência da classe Phaeophyceae foi registrada desde a costa do Piauí, seguindo pelo Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro, compreendendo regiões norte e nordeste. No EDS, ocorreu a presença de Mg^{2+} .

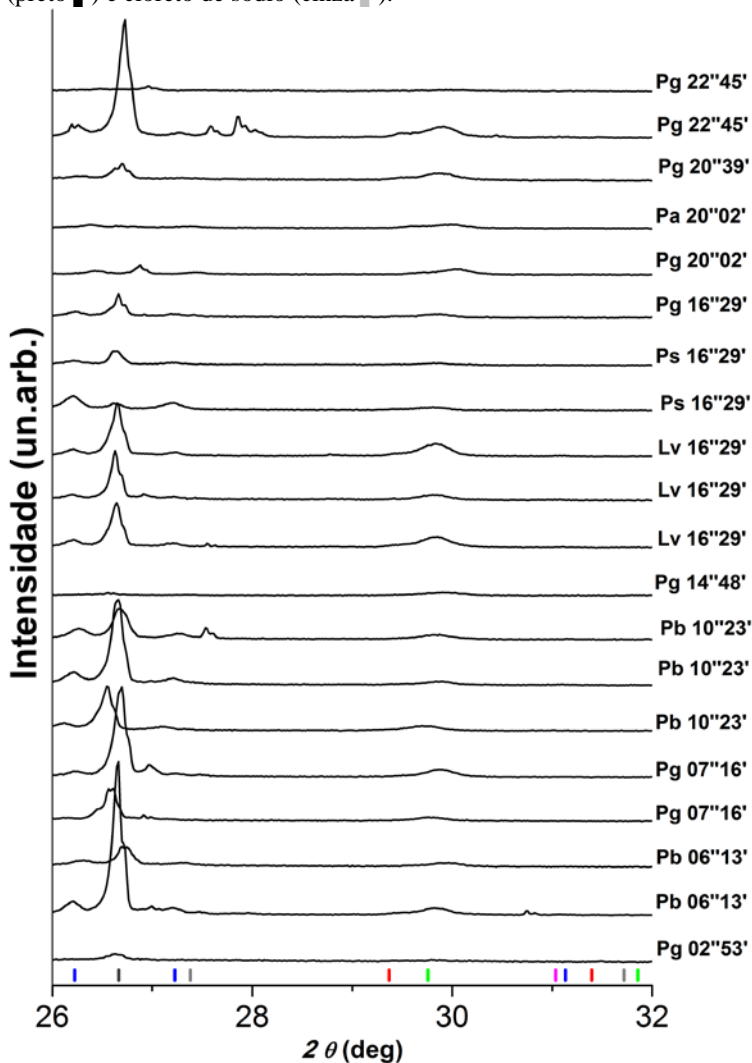
A difração de Raios X da espécie *P. antillarum* apresentou 57% de aragonita, 40% de calcita magnesiana e menos de 3% de quartzo. Para *P. boergesenii*, as porcentagens ficaram entre 45-63 % para aragonita, 9-25 % para calcita magnesiana e 17-38 % de quartzo. A espécie *P. gymnospora*, com maior número de espécimes analisados, apresentou uma variação de 28-90% de aragonita, cerca de 5-66% para calcita magnesiana e de 5-40% para quartzo. *P. sanctae-crucis* apresentou cerca de 50-83% de aragonita, 13-28% de aragonita e menos de 9% de quartzo. Por fim, *L. variegata* apresentou 28-35% de aragonita, 36-45% de calcita magnesiana e 23-35% de quartzo. Foi a única espécie do grupo que apresentou traços de calcita também.

O tamanho cristalino que mais variou foi da *P. gymnospora*, teve o menor valor, 2 nm e também o maior, 10000nm para aragonita. O mesmo ocorreu para a calcita magnesiana, variando de 17 -10000 nm. Em relação à aragonita, as outras espécies tiveram uma amplitude entre 57-203. Em relação à calcita magnesiana, o tamanho do cristalito variou entre 31-132 nm, exceto para *P. antillarum* que também teve o valor de 10000 nm.

O volume celular da aragonita oscilou muito entre as espécies *P. gymnospora* e *P. sanctae-crucis* ficando entre 226-232,4 Å³ e 226,8-228 Å³, respectivamente. As outras espécies variaram entre 227,1 -227,9Å³. A razão de Mg/ Ca ficou entre 0,1 e 26.

A seguir, na figura 3-27, observam-se os picos de Bragg, onde aragonita e calcita magnesiana estão indicadas pelos traços de cores azul (■) e verde (■), respectivamente.

Figura 3-27 Padrões DRXP das amostras do grupo Phaeophyceae coletadas no nordeste, sudeste e sul da costa oeste do Atlântico sul. Foram ordenados de baixo para cima em função da latitude, onde: **Pa**=*P. antillarum*; **Pb**=*P. boergesenii*; **Pg** =*P. gymnospora*; **Ps** =*P. sanctae-crucis*; e **Lv** =*L. variegata*. Intensidade em unidades arbitrárias. As barras coloridas representam as posições dos picos de Bragg das fases cristalinas aragonita (azul ou ■), calcita (vermelha ■), calcita magnesiana (verde ■), dolomita (magenta ■) quartzo (preto ■) e cloreto de sódio (cinza ■).



4 DISCUSSÃO

Ao longo da costa oeste do Atlântico Sul, na região tropical e temperado quente, observa-se maior número de espécies de algas calcárias em região próxima da transição biogeográfica entre estas duas províncias. Esta elevação da riqueza é também observada para a flora regional como um todo. Este cenário pode ser explicado, por esta área congrega maior diversidade de nichos e representantes tanto de ambientes tropicais como temperados (HORTA *et al.* 2001). Entretanto, nessa região, encontra-se ainda a maior biofábrica de carbonatos do Atlântico, representada por um sistema de bancos de rodolitos, o que produz nicho abundante e revela condições favoráveis para a promoção de um processo de calcificação sustentado e presente em diferentes grupos taxonômicos (AMADO-FILHO *et al.* 2012).

Este cenário encontra suporte ainda em caracterização recente da variação de pH no Atlântico sul, que revela que nestas latitudes intermediárias (16° S) o pH, assim como, os valores de saturação da calcita e aragonita são mais elevados (RÍOS *et al.* 2015). Conforme reconhecido pela literatura, estas condições favorecem, de maneira geral, a precipitação destes cristais e propiciam sua presença em diferentes grupos taxonômicos e nas diferentes formas de cristalização.

Adicionalmente, não se pode descartar a relação que a maior riqueza de algas calcárias pode ter com o histórico evolutivo da região. O sul do estado da Bahia e norte do Espírito Santo são tidos como um refúgio para a biodiversidade tropical, com especial destaque para corais hermatípicos, que encontraram nos montes submersos da região, nicho adequado para sobreviver ao recuo dos oceanos durante o Pleistoceno (KIKUCHI *et al.* 2010). Destaca-se a ausência de variação significativa da abundância de algas calcárias em função das províncias biogeográficas. A grande biomassa de alga calcária observada de maneira isolada no Estado de Pernambuco pode ser explicada em parte pela saturação de carbonatos ser maior em latitudes menores (Bach, 2015). Entretanto, a variação observada em escala local revela influência de estressores diversos e estocásticos que determinam o desempenho ecofisiológico/ecológico destas populações na região entre marés.

Variações de salinidade, disponibilidade de nutrientes e pH, podem ser muito expressivas em ambientes costeiros diversos (HOFMANN *et al.* 2011), e interferem no processo de calcificação, visto que, essas condições ambientais afetam a cinética das reações químicas associadas a este processo (HALEVY & BACHAN, 2017).

Ainda, deve-se observar que a ausência de herbívoros adaptados ao consumo de organismos calcários pode contribuir para os valores elevados de *Halimeda* observados nos recifes de Pernambuco (FERREIRA *et al.* 2004). Apesar da hipótese inicial de uma maior abundância de algas calcárias nas áreas tropicais ter sido refutada, observa-se na região tropical, maior representatividade destes organismos nos diferentes grupos taxonômicos. Além da calcita, a aragonita esteve presente em elevada biomassa, reforçando a possível facilitação biogeoquímica para o processo de calcificação em latitudes mais baixas. A presença da calcita magnesiana pode estar relacionada com a elevada disponibilidade de íons Mg^{+2} em relação ao Ca^{+2} , que fica evidenciada pelas análises de EDS. Estes resultados sugerem que o processo de calcificação envolvendo a aragonita é mais dependente de condições relacionadas ao meio abiótico, quando comparado com os processos que envolvem a calcificação em Corallinaceae.

Tradicionalmente, existem dois mecanismos de deposição biogênica descritos para algas calcárias: o processo induzido biologicamente e o processo “orgânico” oriundo de uma matriz orgânica seguido de precipitação ativa (BOROWITZKA & LARKUM, 1987). No processo induzido biologicamente, há a interferência direta das condições do meio. O cristal de aragonita é depositado por uma matriz, mas seu crescimento depende inteiramente do meio. No processo oriundo de matriz orgânica de nucleação, o cristal de calcita é depositado diretamente na parede celular envolvendo efetivo gasto energético.

O detalhamento dos tipos de cristais de calcita e aragonita presentes em macroalgas do lado oeste do Atlântico Sul revelou para alguns grupos composição ainda não descrita na literatura. As Corallinaceae, compostas neste estudo pelos gêneros *Amphiroa*, *Arthrocardia*, *Cheilosporum*, *Corallina* e *Jania* possuem uma matriz de nucleação específica para calcita na parede celular. Com a interferência do meio, como exemplo, o pH ou a saturação de íons, a calcita pode conter quantidades de magnésio, sendo classificada como calcita magnesiana (BOROWITZKA & LARKUM, 1987, SMITH *et al.* 2012, entre outros autores).

Entretanto, os gêneros *Amphiroa* e *Jania*, mais especificamente a espécie *J. adhaerens*, apresentaram de traços a quantidades consideráveis de aragonita, independente da região coletada (Quadro 3-2, Figuras 3-6; 3-12; 3-13; e 3-17). Arunkumar *et al.* (2014), analisaram a costa da Índia, região tropical também, e encontraram além de aragonita, traços de calcita e dolomita. Coincidentemente essas algas

possuem talos pequenos, alongados e muito finos (Figura 3-1 A e E). Pode-se sugerir então que algas com este perfil estariam mais sujeitas as alterações ambientais em função do pequeno volume em relação à superfície, região onde se encontram os polissacarídeos relacionados com a matriz de nucleação, portanto precursores da precipitação de carbonatos. Uma das explicações possíveis seria também a reprecipitação sugerida por Borowitzka e Larkum (1977), onde fatores ambientais alterados poderiam viabilizá-la. Ou seja, mesmo que o processo de nucleação por uma matriz orgânica, como a descrita para Corallinaceae, resista muito além do modelo de precipitação proposto para aragonita, esta também teria um limite. Algas mais robustas, como o gênero *Arthrocardia* e *Corallina*, por exemplo, não apresentaram traços de aragonita (Quadro 3-2, Figuras 3-6; 3-14 e 3-16). Mas estariam sujeitas de forma mais branda, visto que apresentaram calcita magnesiana (precipitação secundária) ao invés de apenas calcita (precipitação primária). Neste grupo, o volume de célula unitária, assim como, o tamanho do cristalito da aragonita tiveram uma amplitude muito grande em relação à calcita magnesiana. Isso sugere participação ativa do meio, tais como alteração de pH, temperatura, etc., contribuindo para esse crescimento cristalino.

Galaxaureaceae e Peyssonneliaceae, além de apresentarem a já descrita aragonita (BOROWITZKA & LARKUM, 1987), revelaram a presença de calcita magnesiana (Quadro 3-2, Figuras 3-7; 3-18, 3-19, 3-20 e 3-21). Estes valores podem estar relacionados com a presença eventual de epífitas representantes do grupo das Corallinaceae. Entretanto, os valores relativamente elevados sugerem processo de precipitação ativo que precisa ser elucidado em trabalho específico. Deve-se salientar que a estrutura filamentosa de alguns grupos, seja com filamentos corticais/medulares (Galaxaureaceae) ou filamentos rizoidais (Peyssonneliaceae), podem oferecer a matriz orgânica que em adequadas condições físico/químicas, venham a favorecer a precipitação da referida calcita magnesiana.

As Chlorophyta, além de apresentarem a aragonita (BOROWITZKA & LARKUM, 1987), revelaram a presença de calcita magnesiana. Estes valores, assim como sugeridos para as Galaxaureaceae e Peyssonneliaceae, podem estar também relacionados com a presença eventual de epífitas representantes do grupo das Corallinophyceae, como sugerido anteriormente para Galaxaureaceae. Entretanto, os valores moderadamente elevados, sugerem processo de precipitação ativo, visto que, tanto o gênero *Halimeda* como *Udotea* depositam cristais de aragonita no meio extracelular do espaço

intertricular, das regiões medulares e corticais, além de depositarem também no espaço intercelular das paredes internas e externas de seus filamentos, conforme Borowitzka e Larkum (1977), Borowitzka *et al.* (1974) e Ries (2009) e que a produção de aragonita ou calcita também é influenciado por fatores como pH e disponibilidade de carbonato e magnésio, como observado em Ries (2009) (Quadro 3-2, Figuras: 3-9, 3-22, 3-23 e 3-24). Este sugeriu que o gênero *Halimeda* teria menor grau de controle biomineralógico do que o gênero *Udotea* ao observar que, apesar da massiva propensão a formar cristais de aragonita, *Halimeda* variou a proporção da deposição dos cristais aragonita e calcita, enquanto que, o gênero *Udotea* apresentou apenas cristais de aragonita quando submetido às mesmas diversificadas condições experimentais. Contudo, neste trabalho, foi encontrado traço de calcita em *Udotea*. Arunkumar *et al.* 2014, obteve para esses mesmos gêneros, *Halimeda*, *Neomeris* e *Udotea*, além da calcita magnesianas, traços de calcita, e dolomita. Portanto, as evidências da literatura e aquelas relacionadas às observações no presente trabalho, sugerem que particularidades ambientais podem levar à expressão de variabilidade fenotípica, onde observa-se precipitação de carbonatos diversos nos respectivos grupos. Consequentemente, em condições de elevada saturação, de carbonatos, em temperaturas moderadas, os cristais se fazem presentes e relativamente abundantes nos respectivos grupos.

Por fim, as Phaeophyceae, *Padina* e *Lobophora*, se assemelham com o processo de cristalização de *Peyssonnelia*. Assim como para *Peyssonnelia*, além de apresentarem cristais de aragonita (BOROWITZKA & LARKUM, 1987), encontrou-se quantidades realmente elevadas de calcita magnesianas e traços de calcita (Quadro 3-2, Figuras 3-8, 3-25, 3-26 e 3-27). *Padina* e *Lobophora* são diferentes pois *Padina* possui células de nucleação e *Lobophora* não. Contudo, são parecidas na questão do talo, em forma de leque, que por ficar a par do sedimento, podem criar um “microambiente” propício para cristalização. A *Padina* possui locais ao longo do talo, com regiões intercaladas entre calcificadas e não calcificadas na região abaxial. Todavia, ela precipita o cristal de aragonita, mas o crescimento deste acontece com a interação do meio. A *Lobophora* pode apresentar calcificação na região próxima aos rizoides, também localizados na face abaxial, que podem servir de matriz orgânica que, em adequadas condições físico/químicas, favorecem a precipitação e evidenciam a importância da qualidade do meio.

Ainda, conforme abordado na introdução, esses carbonatos depositados pelas algas calcárias marinhas são casos de polimorfismos

do composto CaCO_3 , onde o arranjo atômico (ângulos e posicionamento dos átomos na célula unitária) estão sujeitos a interações do meio, (Figuras 1-1, 1-2, 1-3, 1-4 A-B e 1-5 B-G). Essas interações, sejam elas dentro de uma região específica do talo em decorrência de processos de fotossíntese, ou sejam elas oriundas da dinâmica notadamente entre pH, temperatura, salinidade ou disponibilidade de íons (principalmente Mg^{2+} , Ca^{2+} , O e C), interferem no arranjo atômico dos carbonatos, comprometendo ou corroborando com a estabilidade molecular. E esse é o ponto. As Corallinaceae do presente trabalho são precursoras de calcita e apresentaram paredes celulares repletas de calcita magnésiana, além de em alguns casos inesperados, aragonita. Como visto, a calcita magnésiana é mais instável e solúvel do que a calcita. O volume de sua célula unitária pode variar muito em função da proporção de ocupação por íons de Mg^{2+} . Da mesma forma, quase todas as outras algas analisadas, precursoras de aragonita, apresentaram também calcita magnésiana. Essas alterações apontam para possíveis alterações ambientais.

A ausência de relações robustas entre as variáveis ambientais (Tyberghein *et al.*, 2012, Quadro 2-1) e os padrões quali/quantitativos de calcificação em macroalgas, pode estar relacionado ao fato de que estes dados são aproximações utilizando-se os pontos mais próximos ao largo da costa. Como estes são gerados a partir de imagens de satélite, não contemplam a região entre marés que pode apresentar particularidades não contempladas por esses dados de maior escala.

De um lado, algas precursoras de calcita, o gênero *Corallinaceae*, na outra ponta, as precursoras de aragonita, *Galaxaureaceae*, *Peyssonneliaceae*, Chlorophyta e *Phaeophyceae*, todas com alterações nas suas formas de cristalização que merecem ser melhor investigadas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho representa um levantamento pioneiro da costa oeste do Atlântico sul, em termos de qualificação massiva de carbonatos biogênicos derivados direta ou indiretamente da calcificação biogênica promovida por algas vermelhas, verdes e pardas. A referida costa, localizada entre região tropical e temperado quente, de proporções imensas, carece de mais investigação deste porte.

Este estudo, além de evidenciar que o litoral da Bahia e do Espírito Santo representa a área de maior abundância de táxons Rhodophyta, Chlorophyta e da classe Phaeophyceae que calcificam, as análises revelaram formas de cristais ainda não descritas para grupos específicos. Tais avanços estão relacionados ao processo padronizado de coleta, assim como, a análise sistemática, utilizando-se ferramentas robustas para viabilizar a caracterização deste importante descritor.

Análises experimentais voltadas para o esclarecimento do processo de calcificação se fazem necessárias para a elucidação fisiológica da razão da aragonita estar menos representada em médias e grandes latitudes considerando o processo de calcificação biogênico. Finalmente, a grande variabilidade espacial observada na análise quanti e qualitativa reforçam que o processo de calcificação é fruto de um conjunto de variáveis ambientais que variam na pequena e macro escala demandando esforços específicos para a elucidação dos fatores que determinam sua evolução.

6 REFERÊNCIAS

AMADO-FILHO, G. M.; MOURA, R. L.; BASTOS, A. C.; SALGADO, L. T.; SUMIDA, P. Y.; GUTH, A. Z.; FRANCINI-FILHO, R. B.; PEREIRA-FILHO, G. H.; ABRANTES, D. P.; BRASILEIRO, P. S., BAHIA, R. G.; LEAL, R.N.; KAUFMAN, L.; KLEYPAS, J.A.; FARINA, M.; THOMPSON, F. L. Rhodolith Beds Are Major CaCO₃ Bio-Factories in the Tropical South West Atlantic. *Plos One*, **Public Library of Science (PLOS)**, v. 7, n. 4, p.35-171, 2012.

ARUNKUMAR, K.; BUVANESWARI, B.; MURUGAN, M. Quantification of carbonate crystals using FTIR technique in some calcareous algae occurring along the southeast coasts of India. **Indian Journal of Geo-Marine Sciences**, v. 43 n. 12, p.2289-2297.

BACH, L. T. Reconsidering the role of carbonate ion concentration in calcification by marine organisms, *Biogeosciences Discuss*. **Biogeosciences**, v.12, p.4939–4951, 2015.

FAIRBANKS, R. G.; WIEBE, P. H.; BÉ, A. W. H. Vertical distribution and isotopic composition of living planktonic foraminifera in the western north Atlantic. **Science** Vol. 207, Issue 4426, pp. 61-63; 04 Jan 1980.

BERTNESS, M. D.; CAITLIN, M. C.; BRIAN, R. S. BAZTERRICA, M. C.; REYNA, M. V.; HILDAGO, F.; FARINA, J. K. The community structure of western Atlantic Patagonian rocky shores. **Ecological Monograph**. v.76, n.3, p. 439- 460, 2006.

BERTRAM, M. A.; MACKENZIE, F. T.; BISHOP, F. C.; BISCHOFF, W. D. Influence of temperature on the stability of magnesian calcite. **American Mineralogist**, v.76, n.1, p.1889,1896, 1991.

BILAN, M. I.; USOV, A. I. Polysaccharides of calcareous algae and their effect on the calcification process. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 2,16, 2001.

- BOROWITZKA, M. A.; LARKUM, A. W. D. Calcification in algae: Mechanisms and the role of metabolism. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v. 6, n. 1, p. 1-45, 1987.
- BOROWITZKA, M. A.; LARKUM, A. W. D.; NOCKOLDS, C. E. A scanning electron microscope study of the structure and organization of the calcium carbonate deposits of algae. **Phycologia**, v. 13, n. 3, p. 195-203, 1974.
- BRAGA, E. S.; CHIOZZINI, V. C.; BERBEL, G. B. B.; MALUF, J. C. C.; AGUIAR, V. M. C.; CHARO, M.; MOLINA, D.; ROMERO, S. I.; EICHLER, B. B. Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic continental shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter–summer aspects. **Continental Shelf Research**, v. 28, n. 13, p. 1649-1661, 2008.
- BRANCO, P. M. (2008). **Dicionário de Mineralogia e Gemologia**, São Paulo, Oficina de Textos, 608 p.
- CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE (CSDS). **Mercury**. 2017. Último acesso em: 08 nov. 2017. Disponível em:
< http://bdec.dotlib.com.br/inicio_csds/application/mercury/>.
- CHAVES, A. S. **Física. 4**. Rio de Janeiro: Reichmann & Affonso. p. 105. (2001).
- CORNWALL, C. E.; HEPBURN, C. D.; MCGRAW, C. M.; CURRIE, K. I.; PILDITCH, C.A.; HUNTER, K. A.; BOYD, P. W.; HURD, C.L. Diurnal fluctuations in seawater pH influence the response of a calcifying macroalga to ocean acidification. **Published by the Royal Society Biological Sciences**, v. 280, n.1772 p.1-8 ,2013.
- COUTINHO, R.; YAGINUMA, L. E.; SIVIERO, F.; SANTOS, J. C. Q. P.; LÓPEZ, M. S.; CHRISTOFOLETTI, R. A.; BERCHEZ, F.; GHILARDI-LOPES, N. P.; FERREIRA, C. E. L. GONÇALVES, J. E. A.; MASI, J. E. A.; CORREIA, M. D.; SOVIERZOSKI, H. H.; SKINNER, L. F.; ZALMON, I. R. Studies on benthic communities of rocky shores on the Brazilian coast and climate change monitoring: status of knowledge and challenges. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. 2, p. 27-36, 2016.

CULLITY, B. D.; STOCK, S.R.. **Elements of X-ray Diffraction**, 3rd Ed., New York, Prentice,Hall, 2001.

DOT LIB INFORMAÇÃO PROFISSIONAL. **Bases de Estruturas Cristalinas**. Brasil, 2013. Acesso proporcionado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) aos bancos de dados ICDD (PDF-2) e CCDC (CIFs). Disponível em: <<http://bdec.dotlib.com.br>>. Último acesso em: 08 nov. 2017.

FABRY, V. J.; SEIBEL, B. A.; FEELY, R. A.; ORR, J. C. Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. **ICES Journal of Marine Science**, v. 65, n. 3, p. 414-432, 2008.

FERREIRA, C. E. L; FLOETER, S. R.; GASPARINI, J. L.; FERREIRA, B. P.; JOYEUX, J. C. Trophic structure patterns of Brazilian reef fishes: a latitudinal comparison. **Journal of Biogeography**, v.31, n.7, p.1093-1106, 2004.

FLOETER, S. R.; BEHRENS, M. D.; FERREIRA, C. E. L.; PADDACK, M. J.; HORN, M. H. Geographical gradients of marine herbivorous fishes: patterns and processes. **Marine Biology**, 147, 1435–1447, 2005.

FLOETER, S. R.; ROCHA, L. A.; ROBERTSON, D. R.; JOYEUX, J. C.; SMITH-VANIZ, W. F.; WIRTZ, P.; EDWARDS, A. J.; BARREIROS, J. P.; FERREIRA, GASPARINI, C. E. L.; J. L.; BRITO, A.; FALCON, J. M.; BOWEN, B. W.; BERNARDI, G. Atlantic reef fish biogeography and evolution. **Journal of Biogeography**, 35: 22–47, 2008.

FROMMLET, J. C.; SOUSA, M. L.; ALVES, A.; VIEIRA, S. I.; SUGGETTF, D. J.; SERÔDIO, J. Coral symbiotic algae calcify ex hospite in partnership with bacteria. **Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)**, 112(19), 6158-6163, 2015.

GIUFFRE, A. J.; HAMM, L. M.; HAN, N.; YOREO, J. J.; DOVEA, P. M. Polysaccharide chemistry regulates kinetics of calcite nucleation through competition of interfacial energies. **Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)**, v. 110, n. 23, p. 9261,9266, 2013.

GUIRY, M.D. in GUIRY, M.D. & GUIRY, G.M. **AlgaeBase**. National University of Ireland, Galway. Disponível em: <www.algaebase.org>. Último acesso em: 08 novembro 2017.

HALEVY, I.; BACHAN, A. The geologic history of seawater pH. **Science** 355(6329):1069-1071, 2017.

HOFMANN, G. E.; SMITH, J. E.; JOHNSON, K. S.; SEND, U.; LEVIN, L. A.; MICHELI, F.; PAYTAN, A.; PRICE, N. N.; PETERSON, B.; TAKESHITA, Y.; MATSON, P. G.; CROOK, E. D.; KROEKER, K. J.; GAMBI, M. C.; RIVEST, E. B.; FRIEDER, C. A.; YU, P. C.; MARTZ, T. R. High-frequency dynamics of ocean pH: a multi-ecosystem comparison. **Public Library of Science (PLoS)**, 6.12: e28983, 2011.

HORTA, P.A. A florística de macroalgas de áreas temperadas quentes do litoral brasileiro e a formação de recursos humanos. In: Reunião Brasileira de Ficologia, 10, Anais. **Sociedade Brasileira de Ficologia**, p.131,137, RJ, Museu Nacional, 2004.

HORTA, P. A.; RIUL, P.; AMADO-FILHO, G. M.; GURGEL, C. F. D.; BERCHEZ, F.; NUNES, J. M. C.; SCHERNER, F.; PEREIRA, S.; LOTUFO, T.; PERES, L.; SISSINI, M.; BASTOS, E. O.; ROSA, J.; MUNOZ, P.; MARTINS, C.; GOUVÊA, L.; CARVALHO, V.; BERGSTROM, E.; SCHUBERT, N.; BAHIA, R. G.; RODRIGUES, A. C.; RÖRIG, L.; BARUFI, J. B.; FIGUEIREDO, M. Rhodoliths in Brazil: Current knowledge and potential impacts of climate change. **Brazilian Journal of Oceanography**, São Paulo, v. 64, n. spe2, p. 117-136, 2016.

INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA (ICDD). **Powder Diffraction File (PDF-2)**. USA. 2016. Disponível em: <<http://www.icdd.com>>. Último acesso em: 08 de novembro 2017.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD). **Crystallographic Information File (CIFs)**. FIZ Karlsruhe and the National Institute of Standards and Technology (NIST). Reino Unido. Disponível em: <<https://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br>>. Último acesso em: 08 de novembro 2017.

IGLESIAS-RODRIGUEZ, M. D.; HALLORAN, P. R.; RICKABY, R. E.; HALL, I. R.; COLMENERO-HIDALGO, E.; GITTINS, J. R.; GREEN, D. R.; TYRRELL, T.; GIBBS, S. J.; VON DASSOW, P.; REHM, E.; ARMBRUST, E. V.; BOESSENKOOL, K. P.

Phytoplankton calcification in a high-CO₂ world. **Science**.

320(5874):336-40. Apr 18, 2008.

KERR, R.; DA CUNHA, L. C.; KIKUCHI, R.K.; HORTA, P. A.; ITO, R. G.; MÜLLER, M. N.; ORSELLI, I. B.; LENCINA-AVILA, J. M.; DE ORTE, M. R.; SORDO, L.; PINHEIRO, B. R.; BONOU, F. K.; SCHUBERT, N.; BERGSTROM, E.; COPERTINO, M. S. The Western South Atlantic Ocean in a High-CO₂ World: Current Measurement Capabilities and Perspectives. **Environmental Management**. (New York), 2016.

KIKUCHI, R. K. P.; LEÃO, Z. M.; OLIVEIRA, M. D. Conservation status and spatial patterns of AGRRA vitality indices in Southwestern Atlantic Reefs. **Revista de biologia tropical**, 58: 10-32, 2010.

LABOREL, J. Les peuplement de Madreporaires de côtes tropicales du Brésil. **Annales de L'Université D'Abidjan**, Serie E - II Fascicule 3, Abidjan, Costa do Marfim. (ISBN 2-7166-0216), 260p., 1970.

LOWENSTAM, H. A.; WEINER, S. **On Biomineralization**. Oxford University Press, New York, 1987.

MACHADO, F. B. **Banco de dados de carbonatos**. Museu de Petrologia e Metalogenia, Universidade Estadual Paulista, UNESP. Acessado em 05/04/2017.

<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/carbonatos/carbonatos.html>

MILOSLAVICH, P.; KLEIN, E.; DÍAZ, J. M.; HERNÁNDEZ, C. E.; BIGATTI, G.; CAMPOS, L.; ARTIGAS, F.; CASTILLO, J.; PENCHASZADEH, P. E.; NEILL, P. E.; CARRANZA, A.; RETANA, M. V.; ASTARLOA, J. M. D.; LEWIS, M.; YORIO, P.; PIRIZ, M. L.; RODRÍGUEZ, D.; YONESHIGUE-VALENTIN, Y.; GAMBOA, L.; MARTÍN, A. Marine Biodiversity in the Atlantic and Pacific Coasts of South America: Knowledge and Gaps. **Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)**. 6(1): e14631. 2011.

MOURA, R. L.; AMADO-FILHO, G. M.; MORAES, F. C.; BRASILEIRO, P. S.; SALOMON, P. S.; MAHIQUES, M. M.;

BASTOS, A. C.; ALMEIDA, M. G.; SILVA, J. M.; ARAUJO, B. F.; BRITO, F. P.; RANGEL, T.P.; OLIVEIRA, B. C.V.; BAHIA, R. G.; PARANHOS, R. P.; DIAS, R. J. S.; SIEGLE, E.; FIGUEIREDO, A. G.; PEREIRA, R. C.; LEAL, C. V.; HAJDU, E.; ASP, N; E.; GREGORACCI, G. B.; NEUMANN-LEITÃO, S.; YAGER, P. L.; FRANCINI-FILHO, R. B.; FRÓES, A.; CAMPEÃO, M.; SILVA, B. S.; MOREIRA, A. P. B.; OLIVEIRA, L.; SOARES, A. C.; ARAUJO, L.; OLIVEIRA, N. L.; TEIXEIRA, J. B.; VALLE, R. A. B.; THOMPSON, C. C.; REZENDE, C. E.; THOMPSON, F. L. An extensive reef system at the Amazon River mouth. **Science Advances**. E1501252: 22 APR 2016.

NASH, M. C.; TROITZSCH, U.; OPDYKE, B. N.; TRAFFORD, J. M.; RUSSEL, B. D.; KLINE, D. I. First discovery of dolomite and magnesite in living coralline algae and its geobiological implications. **Biogeosciences**, 3331-3340; 8(11) 2011.

NASH, M. C.; OPDYKE, B. N.; TROITZSCH, U.; RUSSEL, B. D.; ADEY, W. H.; KATO, A.; DIAZ-PULIDO, G.; BRENT, C.; GARDNER, M.; PRICHARD, J.; KLINE, D. I. Dolomite, rich coralline algae in reefs resist dissolution in acidified conditions. **Nature Climate Change**, [s.l.], v. 3, n. 3, p.268,272, 9 dez. 2012.

NASH, M. C.; OPDYKE, B.; WU, Z.; XU, H.; TRAFFORD, J. M. Simple x-ray diffraction techniques to identify mg calcite, dolomite, and magnesite in tropical coralline algae and assess peak asymmetry. **Journal of Sedimentary Research**. 83. 1084-1098. 2013.

NOOIJER, L. J.; TOYOFUKU, T.; KITAZATO, H. Foraminifera promote calcification by elevating their intracellular pH. **Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)**. 106 (36) 15374-15378; 2009.

OLIVEIRA FILHO, E.C. **Algas marinhas bentônicas do Brasil**. Tese de Livre-Docência. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977.

OLIVEIRA, E. C. Is there a relation among the global warming the missing carbon and the calcareous algae? **Anais Academia Brasileira de Ciências**, v. 68, n. 1, p. 18,21, 1996.

PASCELLI, C.; RIUL, P.; RIOSMENA-RODRÍGUEZ, R.; SCHERNER, F.; NUNES, M.; HALL-SPENCER, J. M.; OLIVEIRA, E. C.; HORTA, P. A. Seasonal and depth-driven changes in rhodolith bed structure and associated macroalgae off Arvoredo island (southeastern Brazil), **Aquatic Botany**, Volume 111, Pages 62-65, 2013.

POKROY, B.; FITCH, A. N.; MARIN, F.; KAPON, M.; ADIR, N.; ZOLOTUYABKO, E. Anisotropic lattice distortions in biogenic calcite induced by intra-crystalline organic molecules. **Journal of structural biology**, v. 155, n. 1, p. 96,103, 2006.

POORE, A. G.; CAMPBELL, A.H.; COLEMAN, R.A.; EDGAR, G. J.; JORMALAINEN, V.; REYNOLDS, P. L.; SOTKA, E. E.; STACHOWICZ, J. J.; TAYLOR, R. B.; VANDERKLIFT, M. A.; DUFFY, J. E. Global patterns in the impact of marine herbivores on benthic primary producers. **Ecology Letters**, v.15, n.8, p.912-922, 2012.

RIDING, R. Temporal variation in calcification in marine cyanobacteria. **Journal of the Geological Society**, v.149, p.979-989, 1 1992.

RIEBESELL U.; ZONDERVAN, I.; ROST ,B.; TORTELL, P. D.; ZEEBE, R. E.; MOREL, F. M. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. **Nature**, v. 407, n. 6802, p. 364-367, 2000.

RIEBESELL U.; FABRY V. J.; HANSSON L.; GATTUSO J. P. **Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting**. Office for Official Publications of the European Communities, 263 p., 2011.

RIES, J. B. Effects of secular variation in seawater Mg/Ca ratio (calcite–aragonite seas) on CaCO₃ sediment production by the calcareous algae *Halimeda*, *Penicillus* and *Udotea*– evidence from recent experiments and the geological record. **Terra Nova**, v.21, n. 5, p. 323–339, 2009.

RÍOS, A. F.; RESPLANDY, L.; GARCÍA-IBÁÑEZ, M. I.; FAJAR, N. M.; VELO, A.; PADIN, A. X. WANNINKHOF, R.; STEINFELDT, R.; ROSÓN, G. ; PÉREZ, F. F. Decadal Acidification in the Water Masses of the Atlantic Ocean. **Proceedings of the National Academy**

of Sciences of the United States of America v.112, n.32, p. 9950-9955, 2015.

ROBERTS, J.; GOTTSCHALK, J.; SKINNER, L. C.; PECK, V. L.; KENDER, S.; ELDERFIELD, H.; WAELBROECK, C.; VÁZQUEZ RIVEIROS, NATALIA; HODELL, D. A. Evolution of South Atlantic Density and Chemical Stratification across the Last Deglaciation. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 113, n.3, p.514–519, 2016.

SABINE, C. L.; RICHARD A. FEELY, R. A.; GRUBER, N.; KEY, R. M.; LEE, K.; BULLISTER, J. L.; WANNINKHOF, R.; WONG, C. S.; WALLACE, D. W. R.; TILBROOK, B.; MILLERO, F. J.; PENG, T. H.; KOZYR, A.; ONO, T.; RIOS, A. F. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂. **American Association for the Advancement of Science**, v. 305, n. 5682, p.367-371, 2004.

SCHERNER, F.; RIUL, P.; BASTOS, E.; BOUZON, L. Z.; PAGLIOSA, P. R.; BLANKENSTEYN, A.; OLIVEIRA, E. C.; HORTA, P. A.; SCHERNER, F. Herbivory in a rhodolith bed: a structuring factor? **Pan-American Journal Of Aquatic Sciences**, v. 5, n. 3, p. 358-366, 2010.

SMITH, A. M.; SUTHERLAND J. E.; KREGTING L.; FARR T. J.; WINTER D. J. Phylomineralogy of the coralline red algae: correlation of skeletal mineralogy with molecular phylogeny. **Phytochemistry**, v. 81, p. 97-108, 2012.

TYBERGHEIN, L.; VERBRUGGEN, H.; PAULY, K.; TROUPIN, C.; MINEUR, F.; CLERCK, D. Bio-ORACLE: a global environmental dataset for marine species distribution modelling. **Global Ecology and Biogeography**, v.21, n.2, p. 272–281, 2011.

WALKER, R; MOSS, B. Mode of attachment of six epilithic crustose Corallinaceae (Rhodophyta). **Phycologia**, v. 23, n. 3, p. 321-329, 1984.

WIZEMANN, A.; MEYER, F. W.; WESTPHAL, H. A new model for the calcification of the green macroalga *Halimeda opuntia* (Lamouroux). **Coral Reefs**, v. 33, n. 4, p. 951- 964, 2014.