UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

CARLOS MARCIO SOARES ROCHA

ESTUDO QUÍMICO DE *Lithothamnion sp. e Halimeda sp.* NO NORDESTE BRASILEIRO

FORTALEZA

2013

CARLOS MARCIO SOARES ROCHA

ESTUDO QUÍMICO DE *Lithothamnion sp. e Halimeda sp.* NO NORDESTE BRASILEIRO

Tese de Doutorado submetida à coordenação do Curso de Pós-Graduação em Geologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito necessário para obtenção do grau de Doutor em Geologia.

Área de concentração: Hidrogeologia e Recursos Minerais.

Orientadora: Profª. Drª. Diolande Ferreira Gomes Freire

FORTALEZA

2013

CARLOS MARCIO SOARES ROCHA

ESTUDO QUÍMICO DE *Lithothamnion sp. e Halimeda sp.* NO NORDESTE BRASILEIRO

Tese de Doutorado submetida à coordenação do Curso de Pós-Graduação em Geologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito necessário para obtenção do grau de Doutor em Geologia.

Aprovada em: __/____/_____

BANCA EXAMINADORA:

_____

Profª. Drª. Diolande Ferreira Gomes Freire (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará – UFC

_____

Prof. Dr. George Satander Sá Freire

Universidade Federal do Ceará – UFC

_____

Prof. Dr. Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães

Universidade Estadual do Ceará – UECE

_____

Prof. Dr. Horst Frischkorn

Universidade Federal do Ceará – UFC

_____

Prof. Dr. Reynaldo Amorim Marinho

Universidade Federal do Ceará – UFC

A Deus,

por ter fornecido todas as ferramentas para construção de um sonho!!

Dedico

A minha mãe que consegui, com muito sacrifício, daí-me a oportunidade de estudar.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Satander, por ter me dado à oportunidade de ingressar no Programa de Pós-graduação em Geologia e ter sido um dos responsáveis pela minha formação profissional, muito obrigado pela amizade.

À professora Drª Diolande Ferreira Gomes Freire, minha orientadora, que sempre se dedicou a ler, estudar e com paciência, empenho na realização das análises de metais. Dar o melhor direcionamento para confecção desta tese e me dar apoio nos momentos difíceis na redação deste trabalho.

À minha filha Luma que me direcionou em uma época muito difícil e sem ela não teria para aonde seguir.

À minha esposa Ludmila, que na minha ausência, em virtude do meu trabalho e ao doutorado, sempre esteve muito presente, dividindo seu tempo para atender suas obrigações profissionais e cuidar da nossa filha.

Aos meus amigos Inácio e Idembergue, que a cada dia destes últimos anos me davam a certeza de que todo sacrifício era largamente recompensado pelo prazeroso convívio diário e pela amizade duradoura que se formou.

Ao professor Dr. Horst Frischkorn pelas discussões dos dados de isótopos, direcionamento técnico na escrita e que esteve sempre disposto a ajudar.

À professora Denise Fernandes, que apesar da distância sempre me incentivou a tomar atitudes resilentes.

Ao professor Dr. Eduardo Henrique de Sousa (Bado), um grande amigo conquistado na convivência do grupo de Bioinorgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica e por ter realizado as análises de infravermelho em tempo hábil.

Ao professor Dr. Alcides Sial da Universidade Federal de Pernambuco por ter realizados as análises de isótopos.

Ao Dr. Flavio Herculano do LACAM por ter realizados minhas análises de MEV, uma pessoa muito humana.

À minha colega de laboratório de geoquímica Elisângela pela convivência sempre agradável.

Ao João, pela confecção dos mapas de localização.

A quem esqueci, porque a minha cabeça está a uma rotação de 7.000 rpm e já quase estourando, MUITO OBRIGADO!

À CAPES pela concessão de bolsa.

UM MEIO OU UMA DESCULPA

“Não conheço ninguém que conseguiu realizar seu sonho, sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes. O sucesso é construído à noite! Durante o dia você faz o que todos fazem. Mas, para obter um resultado diferente da maioria, você tem que ser especial. Se fizer igual a todo mundo, obterá os mesmo resultados. Não se compare a maioria, pois, infelizmente ela não é modelo de sucesso. Se você quiser atingir uma meta especial, terá que estudar no horário em que os outros estão tomando chopp com batata fritas. Terá de planejar enquanto os outros permanecem à frente da televisão. Terá de trabalhar enquanto os outros tomam sol à beira da piscina. A realização de um sonho depende de dedicação, há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas mágica é ilusão e a ilusão não tira ninguém de onde está, em verdade, a ilusão é combustível dos perdedores pois...Quem quer fazer alguma coisa, encontra um meio. Quem não quer fazer nada, encontra uma desculpa”.

(Roberto Shinyashiki)

RESUMO

Neste trabalho foram analisadas as características geoquímicas das algas calcárias do nordeste brasileiro, situadas em diversas profundidades, coletadas na plataforma continental e em bancos oceânicos em diversos programas de geologia marinha. As determinações realizadas nesta pesquisa foram a difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a determinação de elementos químicos, do teor de carbonato de cálcio e assinaturas isotópicas de carbono e oxigênio. Foram selecionadas 66 amostras entre *Lithothamnion sp*. e *Halimeda sp*., mas apenas em 11 amostras foram realizadas a difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e análises de elementos químicos e em 23 amostras foi determinada a composição isotópica da crosta e do núcleo perfazendo 46 determinações. As determinações das técnicas DRX, FRX, MEV identificaram os minerais aragonita e calcita; assim como o IV constatou estas formações e há presença de polissacarídeos nestas algas calcárias. Quanto aos teores de carbonatos de cálcio estas algas apresentaram altos teores e no que diz os elementos químicos, os metais traços apresentam valores de elementos traços primordiais para nutrição animal e vegetal entre outros fins. Já para os macronutrientes os valores estão compatíveis com a mesma utilização. As variações do $\delta^{13}C_{PDB}$ guardam grande correlação com as variações de suprimento CO_2 atmosférico para dentro das células que formam o CID (carbono inorgânico dissolvido) que interagem com o pH interno das membranas formando o carbonato de cálcio através de mecanismos ainda não bem elucidados, assim também o oxigênio onde as variações de $\delta^{18}O_{VPDB}$ de valores negativos indicam períodos onde houve um incremento cinético da hidratação do gás carbônico molecular. Já os valores positivos de $\delta^{18}O_{VPDB}$ indicam a precipitação de íons Ca^{2+} na forma de aragonita e calcita como foi identificado pela caracterização das outras análises. Os cálculos de temperatura pelas assinaturas de $\delta^{18}O_{VPDB}$ indicam valores bastante heterogêneos dessas temperaturas de precipitação dos carbonatos nas crostas

e núcleos dos carbonatos que não segue um padrão não identificado. Foram identificadas temperaturas elevadas nos bancos oceânicos que é de origem vulcânica; mas somente a determinação da composição isotópica de oxigênio não indica mudanças climáticas nos oceanos.

Palavra-chave: algas calcárias, plataforma continental, bancos oceânicos, isótopos estáveis, Nordeste brasileiro.

ABSTRACT

This study analyzed the geochemical characteristics of calcareous algae in northeastern Brazil, located at various depths, collected on the continental shelf and oceanic banks in several programs of marine geology. The analyzes performed in this study were X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), infrared spectroscpy(IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), chemicals, calcium carbonate content and isotopic signatures of carbon and Oxygen. We selected 66 samples between *Lithothamnion sp.* and *Halimeda sp*., but on only 11 samples were performed at X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), infrared (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), chemical elements and on 23 samples was determined composition isotopic of crust and core totaling 46 determinations. Techniques XRD, XRF, SEM identified the minerals aragonite and calcite; IV also indicated these formations but also the presence of these polysaccharides in calcareous algae. As to the levels of calcium carbonates these algae showed high levels and metals present values of trace elements essential for plant and animal nutrition among other purposes. The macronutrient values are compatible with the same use. Variations of $\delta^{13}C_{PDB}$ keep high correlation with changes in atmospheric CO_2 supply into the cells that form the CID (dissolved inorganic carbon) that interact with the internal pH of the membranes forming calcium carbonate through mechanisms not yet elucidated, and also where oxygen variations $\delta\ ^{18}O_{VPDB}$ negative values indicate periods where there was an increase of kinetic molecular hydration of carbon dioxide. Positive values of $\delta^{18}O_{PDB}$ are associated with the precipitation of Ca^{+2} ions in the form of aragonite and calcite as identified by the characterization of other analyzes. The calculations of temperature predicted by the signatures of $\delta^{18}O_{PDB}$ indicate values of these temperatures quite heterogeneous from in carbonate crust and core that does not follow an identified pattern. Elevated temperature was identified in banks of volcanic origin, but with isotopic composition of oxygen only an indication of climate change in the oceans is not possible.

keywords: coralline algae, continental shelf, oceanic banks, stable isotopes, Northeast of Brazil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Eicosanóides isolados de extrato de mistura de *Lithothamnion calcareum e Lithothamnion corallioides*..... 23

Figura 02 – Forma empírica de polímeros xilogalactanas sulfatadas..... 24

Figura 03 - Efeito pH (≈25ºC) sobre solubilidade do $CaCO_3$, do quartzo e da sílica amorfa..... 27

Figura 04 - Perfil esquemático geral onde se mostra o desaparecimento progressivo do $CaCO_3$ em sedimentos sobre o fundo oceânico equatorial, com o aumento da profundidade..... 29

Figura 05 - Esquema do ciclo global do carbono. Estimativa dos fluxos e reservas totais com base em dados do National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Reservas em gigatoneladas (Gt) de carbono; fluxos em gigatoneladas por ano (Gt·ano-1). Adaptado de NASA Earth Science Enterprise - eobglossary.gsfc.nasa.gov/Library/CarbonCycle…… 35

Figura 06 - Esquema do sistema carbonato marinho e sua relação com o CO_2 atmosférico..... 36

Figura 07 - Mapa batimétrico da Zona Econômica Exclusiva do nordeste brasileiro..... 46

Figura 08 - Mapa de localização da área de estudo com os pontos de amostragens e técnicas analíticas empregadas..... 47

Figura 09 - Draga Retangular para coleta de sedimentos..... 49

Figura 10 - algas calcárias *Lithothamnion sp* e *Halimeda sp*..... 50

Figura 11 - Difratômetro PANalytical Xpert Pro MPD X-ray Powder Diffractometer…… 51

Figura 12 - Corte realizado na alga calcária *Lithothamnion sp*..... 53

Figura 13 - Agrupamentos com alta homogeneidade interna e alta heterogeneidade externa..... 64

Figura 14 – Dendograma..... 69

Figura 15 - Difratograma de raios x da amostra 53..... 77

Figura 16 - Difratograma de raios x da amostra 6..... 78

Figura 17 - Difratograma de raios x da amostra 61..... 79

Figura 18 - Difratograma de raios x da amostra 66..... 80

Figura 19 - Difratograma de raios x da amostra 35..... 81

Figura 20 - Difratograma de raios x da amostra 17..... 82

Figura 21 - Difratograma de raios x da amostra 54..... 83

Figura 22 - Difratograma de raios x da amostra 36..... 84

Figura 23 - Difratograma de raios x da amostra 24..... 85

Figura 24 - Difratograma de raios x da amostra 42..... 86

Figura 25 - Difratograma de raios x da amostra 25..... 87

Figura 26 - Micrografia da amostra 54 L*ithothamnium sp.* Observa-se na superfície externa fibras, sugerindo material orgânico usado para a sua fixação, o que indica luminescência, ou seja, material não condutor. Observa-se também, com detalhes, tabletes poligonais empilhados constituídos por agregados de placas de aragonita..... 92

Figura 27 - Micrografia da amostra 61 *Halimeda sp.* Mostra fraturas no corpo da alga calcária exibindo camadas internas em forma de lamelas, que compõem as estruturas da calcita. Essas estruturas em camadas são resultantes da biomineralização realizada por proteínas..... 93

Figura 28 - Micrografia da amostra 66 *Lithothamnium sp.* Observa-se que aparecem fibras na superfície externa sugerindo material orgânico usado para a sua fixação, o que indica luminescência, ou seja, material não condutor e cristais poliédricos de aragonita..... 94

Figura 29 - Micrografia da amostra 35 *Lithothamnium sp.* Observam-se fraturas no corpo da alga calcária exibindo camadas internas em forma de lamelas, que compõem as estruturas cristalinas, formadas basicamente de calcita, na forma de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Essas estruturas em camadas são resultantes da biomineralização realizada por proteínas..... 95

Figura 30 - Micrografia da amostra 25 *Lithothamnium sp.* Observam-se, em detalhes, as lamelas sobrepostas que formam o corpo do material, constituída por agregados de placas de aragonita, depositadas em lâminas..... 96

Figura 31 - Micrografia da amostra 17 *Lithothamnium sp.* Observa-se que na superfície externa aparecem fibras sobre matriz orgânica, o que indica luminescência, ou seja, material não condutor. Observa-se também que o corpo da estrutura é constituído por agregados de placas de aragonita, depositadas em ripas ou colunas..... 97

Figura 32 - Micrografia da amostra 42 *Lithothamnium sp.* Observa-se a superfície externa de onde aparecem fibras sugerindo material orgânico usado para a sua fixação, o que indica luminescência, ou seja, material não condutor. Observa-se também, com detalhes, as lamelas sobrepostas que formam o corpo da estrutura constituído por agregados de placas de aragonita..... 98

Figura 33 - Espectro no infravermelho da amostra 53 de *Lithothamnium sp....* 102

Figura 34 - Espectro no infravermelho da amostra 54 de *Halimeda sp.....* 102

Figura 35 - Espectro no infravermelho da amostra 6 de *Lithothamnium sp*..... 103

Figura 36 - Espectro no infravermelho da amostra 61 de *Halimeda sp.....* 103

Figura 37 - Espectro no infravermelho da amostra 66 de *Lithothamnium sp...* 104

Figura 38 - Espectro no infravermelho da amostra 36 de *Lithothamnium sp....* 104

Figura 39 - Espectro no infravermelho da amostra 35 de *Lithothamnium sp*... 105

Figura 40 - Espectro no infravermelho da amostra 17 de *Lithothamnium sp*.... 105

Figura 41 - Espectro no infravermelho da amostra 24 de Lithothamnium sp... 106

Figura 42 - Espectro no infravermelho da amostra 25 de *Lithothamnium sp...* 106

Figura 43 - Espectro no infravermelho da amostra 42 de *Lithothamnium sp*... 107

Figura 44 – Mapa de localização das amostras..... 121

Figura 45 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos da **crosta** do cruzeiro 1..... 125

Figura 46 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos do **núcleo** do cruzeiro 1..... 125

Figura 47 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos da **crosta** do cruzeiro 2..... 130

Figura 48 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos dos **núcleos** do cruzeiro 2..... 131

Figura 49 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos da **crosta** do cruzeiro 3..... 137

Figura 50 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos dos **núcleos** do cruzeiro 3..... 137

Figura 51 – Localização dos Bancos Oceânicos da Cadeia de Fernando de Noronha..... 151

Figura 52 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana Quadrada e variando os algoritmos incluindo as observações faltantes..... 158

Figura 53 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana e variando os algoritmos incluindo as observações faltantes..... 159

Figura 54 – Dendogramas utilizando a distância Manhattan e variando os algoritmos incluindo as observações faltantes..... 160

Figura 55 – Dendograma utilizando a distância Manhattan e no algoritmo Centroide..... 161

Figura 56 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana Quadrada e variando os algoritmos excluindo as observações faltantes..... 163

Figura 57 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana e variando os algoritmos excluindo as observações faltantes..... 164

Figura 58 – Dendogramas utilizando a distância Manhattan e variando os algoritmos excluindo as observações faltantes..... 165

Figura 59 – Dendograma utilizando a distância Euclidiana e no algoritmo Average Linkage..... 166

Figura 60 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana Quadrada e variando os algoritmos (METAIS)..... 168

Figura 61 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana e variando os algoritmos (METAIS)..... 169

Figura 62 – Dendogramas utilizando a distância Manhattan e variando os algoritmos (METAIS)..... 170

Figura 63 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana com algoritmo Average Linkage (METAIS)..... 171

Figura 64 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana e variando os algoritmos (METAIS) 172

Figura 65 – Dendogramas utilizando a distância Manhattan e variando os algoritmos (METAIS)..... 173

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 – Variações temporais nos últimos 420.000 anos com base em análise do gelo do Lago Vostok, Antártica..... 34

Gráfico 02 – Variação na concentração de dióxido de carbono atmosférico (em partes por milhão de volume) de 1958 a 2006..... 35

Gráfico 3 - $\delta^{13}C_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m)..... 126

Gráfico 4 - $\delta^{13}C_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m)..... 127

Gráfico 5 – Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ crosta no cruzeiro 1..... 127

Gráfico 6 – Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ núcleo no cruzeiro 1..... 128

Gráfico 7 - $\delta^{18}O_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m)..... 128

Gráfico 8 - $\delta^{18}O_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m)..... 129

Gráfico 9 - $\delta^{13}C_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m)..... 132

Gráfico 10 - $\delta^{13}C_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m)..... 133

Gráfico 11 - $\delta^{18}O_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m)..... 133

Gráfico 12 - $\delta^{18}O_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m)..... 134

Gráfico 13 - Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ crosta no cruzeiro 2..... 134

Gráfico 14 - Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ núcleo no cruzeiro 2..... 135

Gráfico 15 - $\delta^{13}C_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m)..... 139

Gráfico 16 - $\delta^{13}C_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m)..... 140

Gráfico 17 - $\delta^{18}O_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m)..... 141

Gráfico 18 - $\delta^{18}O_{PDB}$ **núcleo** versus profundidade (m)..... 141

Gráfico 19 - Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ crosta no cruzeiro 3..... 142

Gráfico 20 - Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ núcleo no cruzeiro 3..... 143

Gráfico 21 - δO^{18}‰ da **crosta** e à distância (km) em relação à costa..... 144

Gráfico 20 - δO^{18}‰ do **núcleo** e à distância (km) em relação à costa..... 145

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Íons predominantes nas águas marinhas..... 26

Quadro 2 - Correlação com possíveis origens da Matéria Orgânica nos sedimentos e seus biomarcadores geoquímicos..... 32

Quadro 3 – Regulamentação para concessão de áreas de dragagem..... 41

Quadro 4 – Limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos..... 119

Quadro 5 - Valores médios, mínimos e máximos do pH..... 138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações sobre a análise dos elementos por EAA-FG..... 56

Tabela 2 – Informações sobre as condições de operação do EAA-FG..... 57

Tabela 3 – Fator de diluição das amostras..... 58

Tabela 4 - Composição química obtida por Fluorescência de raios X (FRX) e teores dos elementos expressos em % (massa/massa)..... 74

Tabela 5 - Parâmetros de refinamento Rietveld..... 76

Tabela 6 - Teor de Carbonato de Cálcio (%) nas algas calcárias..... 89

Tabela 7 - Frequência e modos vibracionais..... 99

Tabela 8 - Teores de elementos químicos nas amostras de *Lithothamnium sp* e *Halimeda sp*..... 108

Tabela 9 - $\delta^{13}C_{VPDB}$ e $\delta^{18}O_{VPDB}$ nas amostras de acordo com região estudada cruzeiro 1..... 122

Tabela 10 - $\delta^{13}C_{VPDB}$ e $\delta^{18}O_{VPDB}$ nas amostras de acordo com região estudada cruzeiro 2..... 129

Tabela 11 - $\delta^{13}C_{VPDB}$ e $\delta^{18}O_{VPDB}$ nas amostras de acordo com região estudada cruzeiro 3..... 136

Tabela 12 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio da **crosta** de algas calcárias, cruzeiro 1..... 147

Tabela 13 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio do **núcleo** de algas calcárias, cruzeiro 1..... 147

Tabela 14 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio da **crosta** das amostras de algas calcárias cruzeiro 2..... 148

Tabela 15 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio do **núcleo** das amostras de algas calcárias cruzeiro 2..... 148

Tabela 16 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio da **crosta** das amostras de algas calcárias cruzeiro 3..... 149

Tabela 17 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio do **núcleo** das amostras das algas calcárias cruzeiro 3..... 150

Tabela 18 - Correlações de Spearman entre Elementos Químicos (FRX) x Profundidade e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman..... 154

Tabela 19 - Correlações de Spearman entre Elementos Químicos (METAIS) x Profundidade e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman..... 154

Tabela 20 - Correlações entre Isótopos (CROSTA) x (Profundidade, Distância e Temperatura) e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman..... 154

Tabela 21 - Correlações entre Isótopos (NÚCLEO) x (Profundidade, Distância e Temperatura) e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman..... 154

Tabela 22 - Correlações entre Constituintes x (% de $CaCO_3$) e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman..... 155

Tabela 23 – Matriz de correlação entre os elementos detectados no FRX..... 155

Tabela 24 – Matriz de correlação entre os elementos químicos..... 156

Tabela 25 – Correlações Cofenéticas para os agrupamentos (FRX) incluindo as observações faltantes..... 161

Tabela 26 – Divisão dos grupos para o agrupamento FRX incluindo as observações faltantes..... 162

Tabela 27 – Correlações Cofenéticas para os agrupamentos (FRX) excluindo as observações faltantes..... 166

Tabela 28 – Divisão dos grupos para o agrupamento FRX excluindo e incluindo as observações faltantes..... 167

Tabela 29 – Correlações Cofenéticas para os agrupamentos (METAIS)..... 171

Tabela 30 – Divisão dos grupos para o agrupamento METAIS..... 172

Tabela 31 – Resumo dos grupos formados nos três agrupamentos (FRX excluindo as observações faltantes, FRX incluindo as observações faltantes e METAIS)..... 174

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNUDM	-	Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar
DNH	-	Departamento Nacional de Hidrografia
DHN	-	Departamento de Hidrografia e Navegação
CID	-	Carbono Inorgânico Dissolvido
IBAMA	-	Instituo Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renovávies
IV	-	Infravermelho
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
PNRM	-	Plano Nacional de Recursos Marinhos
VPDB	-	Vienna Pee Dee Belemnite
SUDENE	-	Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste
ZEE	-	Zona Exclusiva Econômica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 12

2 JUSTIFICATIVA..... 16

3 OBJETIVOS..... 17

3.1 Objetivos Específicos..... 17

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18

4.1 Aspectos econômicos, aplicações e fatores ambientais da exploração marinha..... 38

4.1.1 Aplicações..... 39

4.1.2 Utilizações cosméticas do cálcio orgânico marinho..... 40

4.1.3 Utilizações dietéticas do cálcio orgânico marinho..... 40

4.1.4 Utilizações do cálcio orgânico marinho para a Medicina..... 40

5 PRINCIPAIS OCORRÊNCIAS E ATIVIDADES EXPLORATÓRIAS MUNDIAIS E NO BRASIL..... 41

5.1 Fatores Ambientais da Exploração Marinha..... 44

6 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE TRABALHO..... 46

6.1 Localização da Área..... 46

7 METODOLOGIA..... 48

7.1 Coleta de sedimentos..... 48

7.2 Análises Laboratoriais 50

7.3 Difratometria de raios – X (DRX)..... 51

7.4 Composição Isotópica..... 52

7.5 Determinação do teor de carbonato de cálcio..... 53

7.6 Determinação de elementos químicos por Espectrometria de Absorção Atômica e Forno de Grafite (EAA-FG)..... 54

7.6.1 Metais pesados e selênio..... 55

7.6.2 Calibração..... 55

7.6.3 Mercúrio..... 58

7.6.4 Sódio e Potássio..... 58

7.7 Nitrogênio Total..... 58

7.8 Fósforo Assimilável..... 59

7.9 Fluorescência de raios – X (FRX)..... 59

7.10 Análise microestrutural utilizando micrografia de varredura eletrônica (MEV)..... 60

7.10.1 Preparação dos corpos de prova..... 60

7.11 Determinação de Espectroscopia no Infravermelho (IV)..... 60

7.12 Metodologia Estatística..... 61

7.12.1 Explicação Teórica..... 61

7.12.2 Correlação Linear..... 61

7.12.3 Análise do Diagrama de Dispersão..... 62

7.12.4 Coeficiente de correlação de Spearman..... 62

7.12.5 Testes de hipóteses..... 63

7.13 Análise de Conglomerados (Cluster)..... 63

7.13.1 Conceito geral..... 63

7.13.2 Objetivos..... 64

7.13.3 Delineamento da pesquisa..... 65

Outliers..... 65

Medidas de similaridade..... 66

Medidas de distância..... 66

Distância Euclidiana..... 67

Distância Euclidiana Quadrada..... 67

Distância Manhattan..... 67

Padronizando os dados..... 68

7.13.3 Determinação e avaliação dos grupos..... 68

Algoritmos de agrupamento..... 68

Single linkage..... 69

Complete linkage..... 70

Average linkage..... 70

Ward's method..... 71

Centroid method..... 71

Avaliação dos grupos..... 72

Correlação Cofenética..... 72

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 73

8.1 Determinação de óxidos por Fluorescência de Raios X (FRX)..... 73

8.2 Determinação por difratometria de raios X (DRX)..... 75

8.3 Determinação do teor de Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$)..... 89

8.4 Análise mineralógica do MEV..... 92

8.5 Determinação espectroscópica no infravermelho (IV)..... 99

8.6 Elementos químicos..... 107

8.6.1 Alumínio..... 109

8.6.2 Bário..... 110

8.6.3 Cádmio, Mercúrio e Chumbo..... 110

8.6.4 Cobre..... 111

8.6.5 Manganês..... 112

8.6.6 Níquel..... 112

8.6.7 Cobalto..... 112

8.6.8 Selênio..... 113

8.6.9 Sódio..... 113

8.6.10 Potássio..... 113

8.6.11 Cálcio..... 113

8.6.12 Zinco e Cromo..... 114

8.6.13 Nitrogênio total..... 115

8.6.14 Fósforo Assimilável..... 117

8.7 Isotópos estáveis ^{13}C e ^{18}O nas algas calcárias..... 119

8.7.1 Resultados Isotópicos..... 120

8.7.2. Cálculo de temperaturas..... 145

9 ANÁLISE DE DADOS..... 153

9.1 Correlações..... 153

9.2 Análise de Agrupamento..... 157

9.2.1 Planilha FRX..... 157

9.2.2 Planilha METAIS..... 167

10 CONCLUSÕES..... 175

REFERÊNCIAS..... 177

1 INTRODUÇÃO

Os oceanos são corpos de água de primeira grandeza, pois cobrem quase 71% da superfície terrestre, sendo de extrema importância para manter o equilíbrio climático do planeta.

A água do mar é uma solução composta de muitas substâncias. O principal componente dissolvido na água do mar é o cloreto de sódio - sal comum.

Além de sódio e cloreto que são íons majoritários, nesta sua composição aparecem principais elementos: o magnésio, enxofre, cálcio, potássio, bromo, carbono, nitrogênio e estrôncio entre outros em menores quantidades.

Juntos, estes 10 elementos compõem a grande maioria dos materiais dissolvidos nos oceanos. Além do cloreto de sódio, eles se combinam para formar compostos, tais como cloreto de magnésio, sulfato de potássio e carbonato de cálcio (cal). A fauna e flora deste ambiente marinho absorvem este último sal do oceano e incorporam dentro de ossos, conchas e estômatos.

Há um equilíbrio dinâmico entre os oceanos e atmosfera e entre os sedimentos. De modo que a quantidade de um elemento introduzido por unidade de tempo é equilibrada por uma quantidade igual depositada nos sedimentos (VIDAL, 2004).

> Outros organismos marinhos podem concentrar cobre e zinco por um fator de cerca de 1 milhão de vezes a mais. Se estes animais pudessem ser cultivados em grande quantidade sem por em risco o ecossistema oceânico, esta poderia ser uma fonte valiosa de metais raros. Além dos materiais dissolvidos, a água do mar possui um grande “setor produtivo” de partículas suspensas que flutuam pela água. Aproximadamente 15% do manganês na água do mar encontra-se na forma de partícula e, da mesma forma, quantidades apreciáveis de ferro e chumbo (WHITTEN, et al. 2004 p. 5).

Semelhantemente, a maioria do ouro na água do mar está aderida à superfície de minerais em suspensão. Como no caso de sólidos dissolvidos, hoje o aspecto econômico em filtrar estas partículas muito finas provenientes de águas oceânicas não é favorável.

Contudo, técnicas de troca iônica e modificações de processos eletrostáticos podem promover métodos importantes para que, um dia, possamos recuperar estes metais.

Devido a estas grandes riquezas existentes nos oceanos em 1969 após a realização da Operação GEOMAR I, ocorreu o 1º Encontro de Diretores de Instituições de Pesquisa no Mar, com o intuito de discutir diretrizes para a pesquisa oceanográfica no Brasil visando esboçar, em grandes linhas, um programa nacional, de modo a resguardar fundamentalmente os interesses nacionais.

Em 1971, com o decreto-lei nº 1098, de 25 de março de 1970, o Brasil tomou posição unilateral de estabelecer seu mar territorial de 200 milhas de largura. Após vários embates políticos, técnicos e diplomáticos em 1978, o Brasil se vinculou a Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar (CNUDM) e em 22 de dezembro, em Montego Bay – Jamaica, o Brasil foi o trigésimo sétimo país de estado ratificar a CNUDM.

Em Janeiro de 1993 foi promulgada então a lei nº 8617 que dispõe sobre o mar territorial contígua, a Zona Econômica Exclusiva – ZEE e plataforma continental brasileira em harmonia com a CNUDM.

Portanto, esta pesquisa contempla vários programas de Exploração Geológica e Geofísica Global da Margem Continental Brasileira como GEOMAR, GEOCOSTA I, MAR 15 e REVIZEE NE.

Até o ano de 1986 foram realizadas diversas operações GEOMAR e GEOCOSTA concomitantemente e a partir de 1986 deixou de se realizar as operações devido à falta de navios oceanográficos e recursos financeiros para aluguel de embarcações para atender os programas.

Já em 1994 o Programa REVIZEE foi aprovado pela comissão Interministerial para recursos do mar e devido área ser imensa foi dividida para uma melhor operacionalização e em paralelo foi realizado o programa MAR 15 no ano de 1995.

Os diversos programas citados acima envolveram equipes interinstitucionais e multidisciplinares voltados para pesquisa em oceanografia biótica e abiótica para uma melhor avaliação do potencial dos recursos minerais marinhos para o desenvolvimento das gerações futuras.

Para isto temos que fazer a distinção de nomenclaturas entre os termos usados: granulados marinhos, granulados bioclásticos e algas calcárias, nesta pesquisa o foco dentre a vastidão dos recursos minerais marinhos será a caracterização das algas calcarias *Lithothamnium e halimeda.*

> Os termos granulados (granulats) ou agregados (aggregates) são usados para designar materiais minerais tais como areias, cascalhos e materiais fragmentados provenientes rejeitos de minas. Os granulados marinhos podem ser compostos por areias e cascalho litoclásticos (siliciclásticos), areias calcárias (sables calcaires) e algas calcárias (*maerl* e *Lithothamnium*). Na França, as areias carbonáticas (sables calcaires) são provenientes da destruição de organismos bentônicos com esqueleto calcário, que sob o efeito das fortes correntes, são fragmentados e depositados em ambientes específicos, na forma de dunas subaquosas (dunes hidrauliques). Estas areias calcárias constituem reservas de 1 bilhão de m^3 e são empregadas na fabricação de cimento, ou experimentalmente, como material substitutivo das algas calcárias. Os granulados litoclásticos são usados, sobretudo na fabricação de concreto e na construção de estradas (areia quartzosa e cascalho aluvionar). (DIAS, 2000 p. 12).

*A*s algas calcárias são plantas marinhas, impregnadas de carbonato de cálcio, que ocorrem em todos os oceanos desde zonas entre marés até grandes profundidades. Estes organismos, ao lado dos corais, são os principais responsáveis pela construção de recifes naturais. Juntos, formam as maiores construções vivas do planeta, fornecendo *habitat* para vários seres marinhos. Apesar de ocuparem menos de 1% do fundo dos oceanos, os recifes e bancos de algas calcárias servem como lar ou recurso vital para de 25% a 33% da fauna e flora do mar (ZEPEDA, 2008).

Os depósitos de algas calcárias na forma de vida livre têm sido explorados por centenas de anos na Europa. Estudos sobre a viabilidade do uso sustentável deste recurso surgiram ao longo das últimas décadas. As algas calcárias podem ser empregadas como filtro biológico, no mar ou em aquários, como também na forma de fertilizantes ou corretivos à acidez dos solos na agricultura. Outras aplicações incluem sua utilização para indicar a

existência de petróleo em virtude da ocorrência dos carbonatos e ainda como suplemento alimentar natural para prevenir a falta de cálcio nos ossos em idosos, no combate contra a osteoporose.

De acordo com Oliveira (1996) estas algas calcárias por absorverem o carbono do meio e imobilizá-lo sob forma de carbonatos, é muito provável que estas tenham um importante papel na retenção do carbono lançado na atmosfera sob forma de CO_2, já que cerca de 90% do talo dos vegetais é composto por carbonatos.

Bancos de rodolitos já foram descritos em regiões tropicais, temperadas e árticas e desde a região de entremarés até mais de 200m de profundidade (MARRACK, 1999; FOSTER, 2001).

Pesquisas sobre este tipo de ecossistema envolvem tradicionalmente estudos paleoambientais em bancos fósseis (BOSENCE;PEDLEY, 1982; MACINTYRE et al, 1991) e estudos sobre a relação entre a forma dos rodolitos e as características hidrológicas da área do banco (BOSELLINI ; GILBURG, 1971; LITTLER et. al., 1991; STELLER ; FOSTER, 1995; MARRACK, 1999).

A ocorrência de bancos densos de algas calcárias vivas é bem conhecida no Brasil, prolongando-se pela maior parte do litoral brasileiro que é tido como o local de maior concentração de bancos de rodolitos do mundo (FOSTER, 2001).

No litoral sul da região Nordeste e norte da Sudeste estão as maiores concentrações de algas calcárias de vida livre, sendo os principais depósitos de carbonato biogênico da crosta e representando o maior ambiente deposicional mundial de carbonato (TESTA ; BOSENCE, 1999).

2 JUSTIFICATIVA

Esta pesquisa visa colaborar com o conhecimento químico, físico e estrutural destas algas calcárias na grande extensão da plataforma continental e bancos oceânicos do nordeste brasileiro para que no futuro próximo possam atender previsões de carências deste recurso mineral. Esta tese proverá também a localização das reservas destas algas calcárias.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo realizar a caracterizar quimicamente as algas calcarias das espécies *Halimeda sp. e Lithothamnion sp*. na plataforma continental e nos bancos oceânicos da zona costeira do nordeste do Brasil.

3.2 Objetivos Específicos

- Quantificar as concentrações de cálcio entre as espécies *Lithothamnium sp.* e *Halimeda sp.*;

- Verificar a variabilidade de temperatura de formação das crostas e núcleo destes sedimentos carbonáticos através de isótopos estáveis de carbono e oxigênio;

- Identificar por difratometria de raios-X (DRX) os principais minerais formadores das algas calcarias pesquisadas;

- Determinar os constituintes químicos através de Fluorescência de raios-X (FRX);

- Realizar micrografia através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observar a microestrutura dos materiais formadores;

- Identificar e quantificar os elementos traços e químicos;

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Niencheski (1996), das 205 Comissões Oceanográficas cadastradas no Banco Nacional de Dados Oceanográficos - BNDO, levantadas e abrangendo o período de 1911 a 1988, fizemos uma análise e observamos que somente quatorze (14) Comissões contemplaram a região da Cadeia Norte do Brasil - 6,8%, dezessete (17) a região dos bancos de Fernando de Noronha - 8,3% e duas (2) no arquipélago de São Pedro e São Paulo - 1%. Dentre essas Comissões, as atividades desenvolvidas pelo Noc. Almirante Saldanha, nas operações Nordeste I e II em 1975, Nordeste III em 1986 e Norte III em 1983 e pelo Noc. capricorny no período de 1981 a 1984, que efetuou sete comissões na área da Cadeia Norte do Brasil e da região de Fernando de Noronha, foram as mais representativas.

Okuda (1961) foi o pioneiro com seu trabalho sobre a química oceanográfica no oceano Atlântico Sul adjacente ao nordeste do Brasil, onde caracteriza hidrologicamente a área compreendida entre 13° a 3,5°S de latitude e 30°W à costa do Brasil de longitude, no período de agosto a outubro de 1959.

O Noc. Alemão F/S Victor Hensen realizou vários cruzeiros em 1995 durante o Projeto ’’JOPS II - Joint Oceanographic Projects – II’’, no âmbito do Acordo de Cooperação Bilateral Brasil-Alemanha, em Ciência e Tecnologia, e coletou dados na região do presente estudo, gerando vários trabalhos, descritos a seguir.

Ekau e Knoppers (1999) descreveram a tipologia das águas oceânicas, costeiras e da plataforma do Brasil, incluindo os bancos e ilhas oceânicas do nordeste brasileiro e comparam os resultados obtidos com outras áreas brasileiras melhores estudadas, visando elucidar alguns dos fatores responsáveis pela natureza oligotófica e a estrutura do plâncton desta região, através da combinação dos vários dados obtidos nos Programas Brasileiros (GERCO-PNMA, REVIZEE e JOPS-II) e revisão da literatura, concluindo que o sistema pelágico do nordeste e leste do Brasil deve ser considerado como um

sistema único, controlado pelo impacto das águas oligotróficas da Corrente Sul Equatorial e suas correntes derivadas.

Medeiros et al (1999) estudaram a hidrografia, biomassa e abundância fitoplânctonica das águas do Nordeste brasileiro durante o JOPS-II-5 em 14 transectos defronte os principais sistemas de manguezais, entre as latitudes de 3° e 9°S e longitudes 34° e 38°W, em várias profundidades (0-400m) e verificaram que os níveis de nutrientes e biomassa fitoplânctonica foram muito baixos em toda a área, sendo menos reduzidos nas áreas da plataforma interna e em algumas áreas do talude, sugerindo que a produtividade das águas do nordeste brasileiro podem ser provenientes da exportação de material dos manguezais, via descarga fluvial, e da ressurgência de borda da plataforma.

Schwanborn et al (1999a) em seu trabalho sobre zooplâncton ao longo da costa nordeste do Brasil, de Pernambuco até o Ceará, confirmou a importância de ecossistemas de manguezais como fonte de alimentos para teias tróficas marinhas.

Macedo et al (1996) descreveu sobre a hidrologia das regiões costeiras e oceânicas do nordeste brasileiro, no inverno de 1995 e RAMOS et al (1996) caracterizou as várias formas do fósforo na zona econômica exclusiva do nordeste do Brasil.

Os granulados bioclásticos ou carbonáticos marinhos são areias e cascalhos inconsolidados constituídos por algas calcárias, moluscos, briozoários, foraminíferos bentônicos e quartzo. Nos fragmentos de algas predominam as algas coralíneas (algas vermelhas) ramificadas, maciças ou em concreções e os artículos de *Halimeda* (algas verdes) (DIAS, 2000).

O grupo das algas calcárias possui mais de 30 gêneros e cerca de 500 espécies. Nenhum outro tipo de alga marinha ocupa tão ampla diversidade de habitats, desde a zona intermarés até profundidades em torno de 200 metros. As algas calcárias são os organismos que mais acumulam o carbonato de cálcio em seu interior, sendo compostas, além do carbonato de cálcio e magnésio, de mais de 20 oligoelementos, presentes em quantidades variáveis

tais como ferro (Fe), boro (B), potássio (K), manganês (Mn), zinco (Zn), molibdênio (Mo), silício (Si), fósforo (P) e estrôncio (Sr) (DIAS, 2000).

As algas coralíneas (coralináceas) são algas vermelhas que precipitam em suas paredes celulares o carbonato de cálcio e magnésio, sob a forma de cristais de calcita. Podem se desenvolver, inicialmente, a partir de fragmentos de crostas oriundas da fragmentação de outras algas calcárias e constituir ramificações (talos), que se destacam e continuam seu desenvolvimento no estado livre. *Mäerl* é o termo usado na França para designar um sedimento marinho constituído por algas coralíneas, sendo os denominados "fundos de *mäerl*" resultantes da acumulação de talos ramificados e livres de algas coralíneas, formando bancos, cuja superfície pode atingir vários quilômetros, sendo composta de fragmentos de algas coralíneas vivas e mortas ou unicamente mortas, pertencentes a gêneros e espécies diferentes dependendo das regiões de ocorrência nos oceanos. Na França, onde foram identificados inicialmente, esses fundos são constituídos das espécies *Lithothaminium calcareum e Lithothaminium coralloides* (DIAS, 2000).

As algas verdes calcificadas, do gênero *Halimeda*, podem crescer em vários ambientes, desde recifes turbulentos de pouca profundidade, lagoas profundas e no fundo dos recifes, muitas formas eretas podem crescer sobre sedimentos inconsolidados ou sobre substratos duros, como formas prostradas. Ao contrário das coralináceas, é composta de segmentos com junta calcificada e unidos por agulhas de aragonita, e dependendo do grau de desarticulação e desintegração do esqueleto, o sedimento oriundo dessas algas pode variar de cascalho à lama calcária (CAVALCANTI, 2011).

A plataforma continental brasileira representa o mais extenso ambiente de deposição carbonática do mundo, se estendendo desde o rio Pará (lat. 00°30'S) até o Rio Grande do Sul, constituído por sedimentos recentes, representados por recifes, areias e cascalhos bioclásticos e concheiros (CAVALCANTI, 2011).

De acordo com Dias (2000), na plataforma continental brasileira observa-se uma grande variação nos tipos de bioclastos tanto regionalmente quanto em função da profundidade, ou seja:

- predominância de depósitos de sedimentos formados de fragmentos de algas coralíneas, principalmente, do gênero *Lithothamnium*.

- existência de grandes depósitos de sedimentos formados de fragmentos de algas do gênero *Halimeda* no Nordeste e a inexistência destes depósitos na região Sudeste.

- presença de algas coralíneas sob a forma de rodolitos maciços em certas regiões, em contraste com outras, em que ocorrem somente fragmentos ramificados do tipo *mäerl*.

- predominância de briozoários em certas áreas como na plataforma continental norte do Espírito Santo.

Carannante et al (1988), tendo por base os principais tipos de sedimentos e parâmetros ambientais, dividiram a plataforma continental brasileira em três zonas:

- Zona A (0°a 15º S) - predominam algas calcárias verdes (*Halimeda*) e algas coralíneas ramificadas. As algas coralíneas incrustantes estão presentes e, às vezes, formam rodolitos, ocorrendo, ainda, limitadas cristas algálicas. Briozoários e foraminíferos bentônicos (*Amphistegina e Archaias*) são localmente abundantes. Corais hermatípicos são muito raros. Evidências de relíquias de sedimentos oolíticos podem ocorrer na plataforma amazônica.

- Zona B (15º a 23º S) - predominância de algas coralíneas incrustantes (rodolitos), seguidas de briozoários, pouca *Halimeda* e coralíneas ramificadas. Briozoários tornam-se abundantes em direção ao sul bem como em águas mais profundas.

- Zona C (23° a 35°S) - sedimentos carbonáticos compostos de fragmentos de moluscos, equinóides, crustáceos e foraminíferos arenáceos.

Briozoários tornam-se mais raros, foraminíferos bentônicos (*Amphistegina*) e as algas coralíneas e *Halimeda* são praticamente ausentes.

Na plataforma continental do Maranhão, existem, pelo menos, quatro locais com depósitos expressivos de granulados bioclásticos:

- bancos de Tutoia, formados quase que exclusivamente de fragmentos de algas coralíneas do gênero *Lithothaminium*;

- banco de São Luís, localizado a norte da cidade de São Luís, formado de sedimentos bioclásticos formados por fragmentos de algas calcárias, com predominância do gênero *Lithothaminium*, ocorrendo subordinado espécimes do gênero *Halimeda*;

- banco do Tarol, localizado a norte de Cururupu, a uma profundidade de 17 metros, formado quase que exclusivamente de fragmentos de algas coralíneas do gênero *Lithothaminium*;

- auto fundo de Parnaíba, localizado a 205 milhas náuticas da costa norte do estado, com topo a cerca de 40 metros de profundidade da lâmina d´água, possui depósitos de sedimentos biodetríticos, predominantemente formados de algas coralíneas, com predominância do gênero *Lithothaminium*.

Segundo Freire e Cavalcanti (1998), a plataforma continental do Ceará pode ser dividida em duas áreas, de acordo com o tipo de alga calcária predominante nos sedimentos bioclásticos, como descrito a seguir:

- a leste de Fortaleza predominam, entre os bioclásticos, os depósitos de areias e/ou cascalhos de *Halimeda*, podendo ocorrer subordinadamente depósitos de areias e cascalhos biodetríticos, compostos por fragmentos de algas coralíneas, moluscos, briozoários e outros, ocorrendo, geralmente, a profundidades superiores a 15 metros;

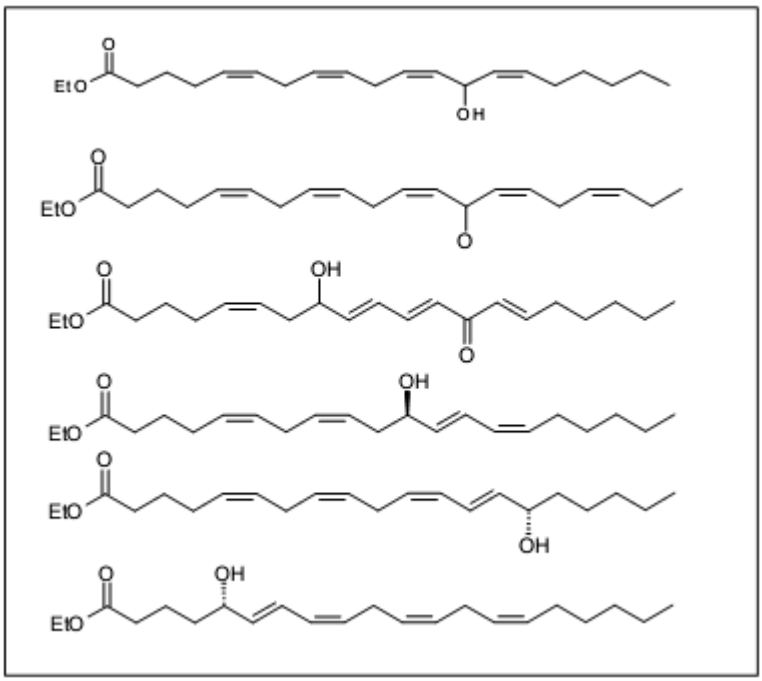
- a oeste de Fortaleza predominam depósitos constituídos, principalmente, por fragmentos de algas coralíneas, com predominância do gênero *Lithothaminium*, seguidos de conchas de moluscos e briozoários, rodolitos, restos de *Halimeda*, entre outros que, embora estejam distribuídos de

0 a 20 metros de profundidade, somente próximo ao limite com a plataforma externa tornam-se dominantes em relação aos depósitos siliciclásticos.

As algas calcárias são pouco estudadas quanto sua composição em substâncias orgânicas, estando disponíveis apenas dados relativos aos constituintes inorgânicos e aspectos geológicos (DIAS, 2000).

A composição química da espécie é praticamente desconhecida, estando restrita ao isolamento de eicosanóides (Figura 1) do extrato etanólico de uma mistura das espécies *Lithothamnion corallioidese* e *L. calcareum* (GUERRIERO et al, 2004). Por outro lado, produtos naturais de diversas classes já foram isolados de algas da ordem *Corallinales*, incluindo polissacarídeos sulfatados (BILAN; USOV, 2001 e NAVARRO ; STORTZ, 2002).

Figura 1 - Eicosanóides isolados de extrato de mistura de *Lithothamnion calcareum e Lithothamnion corallioides.*



Fonte: SOARES (2009).

A matriz da parede celular das algas vermelhas é constituída principalmente por galactanas sulfatadas, ou seja, polissacarídeos

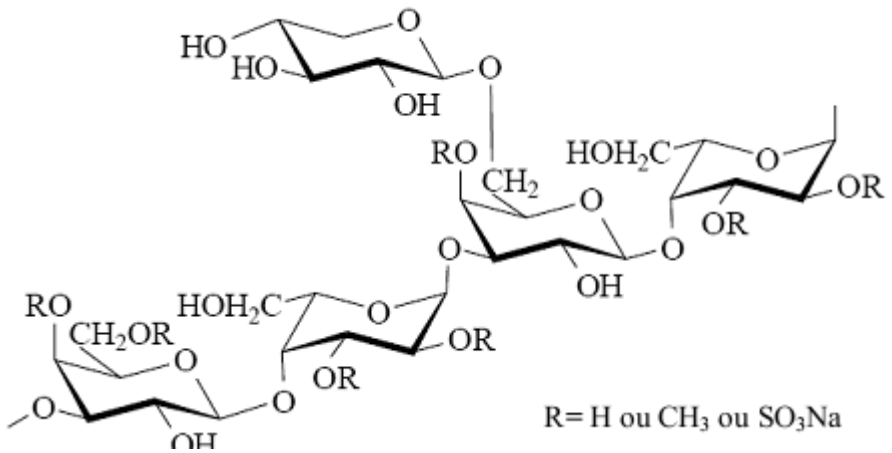
quepossuem a galactose como monossacarídeo majoritário na cadeia principal (BILAN e USOV, 2001).

Os polissacarídeos são polímeros de elevada massa molecular resultantes de reações entre cetoses e/ou aldoses formando ligações osídicas entre a hidroxila hemiacetálica em C-1 com qualquer uma das hidroxilas do açúcar vizinho, liberando uma molécula de água (POSER, 2007).

Polissacarídeos do tipo homogalactanas, polímeros formados quase exclusivamente por galactose, assim como heterogalactanas, constituídas por monossacarídeos variados (xilose, glicose, arabinose e manose), têm elevada ocorrência no filo das *Rhodophytas* (LAHAYE, 2001).

Os polissacarídeos constituintes de algas vermelhas da ordem Corallinales são bastante distintos daqueles encontrados em plantas e algas, sendo usualmente constituídos por polímeros de xilogalactanas sulfatadas (Figura 2). Nessas substâncias, a cadeia principal composta por galactose possui resíduos de xilose ligados em determinadas posições, além da presença de grupos sulfatos (BILAN & USOV, 2001).

Figura 2 – Forma empírica de polímeros xilogactanas sulfatadas.



Fonte: SOARES (2009).

Schwanborn et al (1999b) estudaram na mesma área descrita em seu trabalho anterior, a composição isotópica estável da matéria orgânica particulada e do zooplâncton e observaram que não houve influência estuarina sobre o $\delta^{13}C$ da matéria orgânica particulada e do zooplâncton na plataforma.

De acordo com Salati (1979), os dois principais reservatórios de carbono na natureza são a biosfera e os carbonatos, que se encontram isotopicamente separados por dois mecanismos diferentes de reação:

a) Efeito cinético durante a fotossíntese - Por este mecanismo ocorre um enriquecimento preferencial do isótopo ^{12}C nos materiais orgânicos sintetizados por vegetais.

b) Efeito do processo de equilíbrio - O sistema CO_2 - HCO_3^- - $CaCO_3$ do oceano encontra-se em processo de equilíbrio que favorece a presença de ^{13}C no bicarbonato, pois o CO_2 portador de isótopo pesado requer maior energia para voltar à atmosfera.

Análises efetuadas por Keeling (1958, 1961) demonstraram que o CO_2 atmosférico puro tem valor de $\delta^{13}C$ igual a -7 por mil (PDB).

Valores mais negativos são devidos à mistura com dióxido de carbono orgânico, derivado da respiração dos vegetais e decaimento do húmus.

Por outro lado, o valor de $\delta^{13}C$ das plantas terrestres é da ordem de -11 por mil (PDB) para as gramíneas tropicais (ciclo fotossintético Hatch-Slack) e de -26 por mil (PDB) para as plantas arbóreas e gramíneas de clima temperado (cliclo fotossintético Calvin-Benson). Portanto, durante a assimilação de CO_2 atmosférico vegetal ocorre um empobrecimento da ordem de - 4 até cerca de -19 por mil, devido ao efeito cinético.

Durante a evaporação da água do mar o vapor sofre um empobrecimento relativo em ^{18}O, ficando 13 por mil mais leve que a água do oceano (CRAIG e GORDON, 1965).

Quando ocorre uma lenta precipitação de carbonato de cálcio, como acontece durante a formação de conchas calcárias de moluscos, o conteúdo de O^{18} de carbonato formado depende do conteúdo de ^{18}O e da temperatura da água, de modo que a diferença entre os valores de $\delta^{18}O$ de carbonato e da água é determinada somente pela temperatura (MOOK, 1968).

A composição da água do mar nos diversos oceanos é relativamente semelhante; apesar do elevado número de elementos químicos, cerca de 99% do volume total dos íons presentes na água do mar é constituído por um conjunto restrito de seis íons (Quadro 1). Os elementos mais abundantes são Cl^- e Na^+, pelo que a composição química da água é expressa geralmente nos valores destes dois íons (FRIEDMAN, 1978).

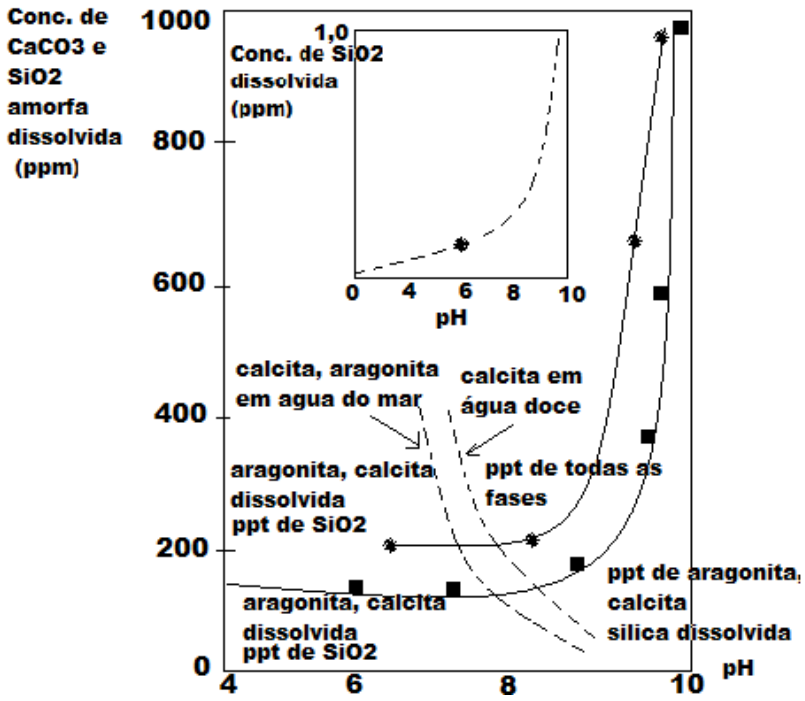
Quadro 1 - Íons predominantes nas águas marinhas.

Íons	**Proporção (%)**
Cl^-	55,1
Na^+	30,6
SO_4^{2-}	7,7
Mg^{2+}	3,7
Ca^{2+}	1,2
K^+	1,1
Total	**99,4**

Fonte: FRIEDMAN (1978)

O pH de uma solução permite caracterizar as soluções como alcalinas ou ácidas. O pH da água dos rios varia desde ligeiramente alcalino a ligeiramente ácido (FRIEDMAN, 1978). Na zona superficial dos oceanos, o pH é quase constante com um valor médio de 8,3. Quando o pH da água do mar diminui, o carbonato de cálcio dissolve-se, pelo que em águas quentes e em mares pouco profundos a dissolução da aragonita e da calcita por processos inorgânicos quase não se observa (Figura 4).

Figura 3 - Efeito pH (≈25ºC) sobre solubilidade do $CaCO_3$, do quartzo e da sílica amorfa.



Fonte: FRIEDMAN (1978).

> No que respeita à quantidade de gases dissolvidos, verifica-se que o aumento da profundidade promove a dissolução do carbonato de cálcio. Este aspecto está relacionado com o aumento e a diminuição da concentração de CO_2. A produção de sedimentos carbonatados ocorre tipicamente em regiões quentes, pouco profundas e em latitudes baixas; Contudo, a sua produção pode ocorrer também em climas mais frios. Com base nas posições latitudinais reconhecem-se dois grupos dominantes de organismos - nos tropicais são os corais e as algas verdes, enquanto nas latitudes altas são os moluscos e os foraminíferos, incluindo também os corais ahermatípicos de águas frias (FRIEDMAN, 1978 p. 22).

Os processos físicos tais como a fotossíntese, a respiração, a evaporação, a chuva e o fornecimento de água doce pelos rios, afetam a formação dos carbonatos. A estes processos adicionam-se a gravidade, a ondulação, as marés, as correntes e a bioturbação o do pH à medida que aumenta a profundidade (FRIEDMAN, 1978).

De acordo com Friedman (1978), o carbonato de cálcio cristaliza sob a forma de duas formas: calcita (hexagonal) e aragonita (ortorrômbica). Destes, a calcita é a forma mais estável e, por isso mesmo, é a menos solúvel. À superfície da água a 25 ºC e em contato com CO_2 atmosférico, a solubilidade da calcita é de cerca de 15 mg/L; Do ponto de vista químico, existem duas razões que explicam a dificuldade da precipitação inorgânica direta da calcita a partir da água de mar:

1) Do ponto de vista energético, é muito difícil a nucleação de um cristal a partir de uma solução aquosa. É necessário um grau de sobressaturação muito elevado; a dificuldade de nucleação de quartzo nos rios, onde se observa sobressaturação de sílica, é idêntica.

2) A ausência de nucleação de carbonato de cálcio deve-se, também, à grande quantidade de magnésio presente na água do mar, quase 1.300 mg/L. As propriedades cristaloquímicas dos íons cálcio e magnésio são tão semelhantes que é difícil que se verifique a nucleação de calcita pura. Mais de 17.000 mg/L de íons de magnésio incorporam-se, como impureza, nos cristais de calcita, diminuindo a estabilidade do mineral; a calcita formada dissolve-se prontamente, enquanto que a da aragonita é de 16 mg/L.

A acumulação do carbonato de cálcio nas profundidades marinhas é controlada por dois fatores principais:

- <u>Profundidade</u>

A água do mar é mais fria em profundidade do que à superfície, e estas águas frias têm maior capacidade de dissolução do dióxido de carbono do que as águas quentes.

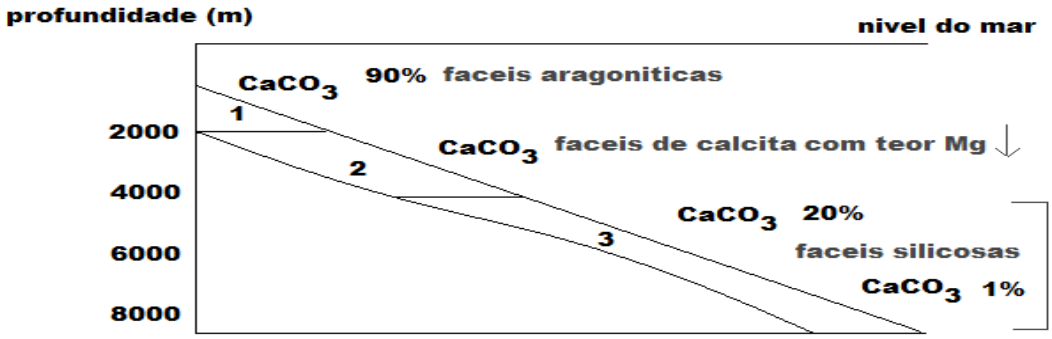
O aumento do CO_2 provoca um enriquecimento em ácido carbônico (H_2CO_3), que é responsável pela dissolução das conchas de calcita e de aragonita durante a queda para o fundo marinho. Algumas conchas resistem até aos 5000 metros. O aumento da pressão hidrostática nestas profundidades promove o aumento da solubilidade do $CaCO_3$. A profundidade abaixo da qual o $CaCO_3$ atinge a saturação é conhecida como nível de compensação da

calcita, que se registra a cerca de 5.000 metros nas regiões equatoriais, mas sobe gradualmente no sentido da superfície do mar em latitudes mais altas, devido às temperaturas mais baixas das regiões polares.

➢ Temperatura

A água dos mares pouco profundos, nas latitudes baixas (áreas tropicais), encontra-se sobressaturada em carbonatos, de tal forma que os organismos marinhos não encontram aí dificuldade em remover os íons de cálcio e de bicarbonato que necessitam para a formação das suas conchas ou esqueletos.

Figura 4 - Perfil esquemático geral, onde se mostra o desaparecimento progressivo do $CaCO_3$ em sedimentos sobre o fundo oceânico equatorial com o aumento da profundidade.



Fonte: FRIEDMAN (1978).

A solubilidade do carbonato de cálcio depende principalmente da concentração de íons hidrogênio (pH), que por sua vez é controlada pela pressão parcial do dióxido de carbono de acordo com as seguintes reações:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_2$$

$$CO_3^{--} + Ca^{+2} \leftrightarrow CaCO_3$$

O resultado final resume-se na seguinte equação:

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

A última equação amostra como o dióxido de carbono é o gás responsável pela dissolução (ou evita a formação) da calcita e da aragonita na água. Considera-se que existem 5 mecanismos básicos segundo os quais diminui a quantidade de dióxido de carbono e ocorre a precipitação do carbonato de cálcio:

1) Aumento de temperatura - Todos os gases são menos solúveis em águas quentes, por este motivo, os sedimentos carbonatados formam-se principalmente em mares tropicais e subtropicais, em comparação com as latitudes frias ou próximo das regiões polares e as profundidades marinhas.

2) Agitação da água – As margens cratônicas são caracterizadas pela forte agitação do mar esta agitação, que ocorre a menos de metade da longitude da superfície de onda e beneficia a formação de organismos calcários.

3) Aumento de salinidade - O dióxido de carbono é menos solúvel nas águas salinas do que nas águas doces, por isso, o aumento da salinidade por evaporação, aumenta a inibição da precipitação do carbonato de cálcio.

4) Atividade orgânica - Um recife é uma comunidade simbiótica de plantas (algas) e animais (principalmente corais em mares atuais, mas briozoários, esponjas e rudistas em mares antigos). As plantas e os animais têm metabolismos contrastantes relativamente ao CO_2; as plantas consomem o CO_2, durante a fotossíntese, enquanto que os animais o libertam.

Deste modo, como a fotossíntese ocorre durante o dia, o CO_2 produzido é absorvido pelos animais causando a precipitação de $CaCO_3$ e o crescimento do recife. Durante a noite, a atividade das plantas diminui, aumentando o conteúdo de CO_2 na comunidade, o que faz com que o crescimento do recife diminua.

5) Variação da pressão na zona de areação - A água da chuva contém algum dióxido de carbono; ao atravessar o solo, a pressão parcial do dióxido de carbono torna-se superior à da atmosfera - a água no solo é então mais enriquecida em CO_2. Se a água do solo encontra uma cavidade, onde a pressão do CO_2 é semelhante à do ar, verifica-se a liberação do CO_2 da água, ocorrendo à formação das estalactites e das estalagmites (FRIEDMAN, 1978).

Os rios são os principais agentes de transporte dos detritos (sedimentos) dos continentes para o mar. As cargas de sedimentos intemperizados são carreadas pelos rios de três maneiras (PAIVA, 2001):

- Suspensão: Representada pelas partículas de silte e argila que se conservam em suspensão no fluxo d´água.

- Carga do leito: representada pelas partículas de areia, cascalho ou fragmentos de rochas que rolam, deslizam ou saltam ao longo do leito.

- Dissolvida: representada pelos constituintes intemperizados das rochas que são transportados em solução química no fluxo d'água.

Segundo Santos et al (2005), a matéria orgânica associada aos sedimentos na fração lama pode apresentar diferentes fontes. Sua origem pode estar relacionada a fontes naturais, antrópicas exógenas, produzida *in situ* pela decomposição e acumulação de organismos oceânicos. Portanto, a natureza do sedimento oceânico deve, de uma maneira geral, espelhar variações na quantidade de material orgânico presente na zona eufótica (região de influência luminosa) da coluna d'água, as possíveis transformações bioquímicas que ocorrem durante o afundamento dessa biomassa, bem como variações no fluxo de material procedente do continente. Entretanto, mesmo após a deposição desse material orgânico exógeno no fundo do oceano, ele ainda está sujeito a uma série de processos biogeoquímicos, principalmente na interface oceano-água e nos primeiros centímetros do sedimento antes que seja soterrado a maiores profundidades. Para interpretação das possíveis origens desse material é necessário examinar os biomarcadores presentes nos sedimentos (Quadro 2).

Quadro 2 - Correlação com possíveis origens da Matéria Orgânica nos sedimentos e seus biomarcadores geoquímicos

Origem	Biomarcadores	Técnica Analítica
terrígena	IPC-índice preferencial de carbono; hidrocarbonetos lineares (n-alcanos), HPA's (hidrocarnoetos policíclicos aromáticos); razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	Cromatografia gasosa (CG); cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos; infravermelho entre outros;
calcária	% em peso seco de carbonato	Método clássico
algas coralinas	% em peso seco de carbonato	Método clássico
fitoplanctons	Ácidos graxos monoinsaturados; alquenomas; razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;
zooplactons	Esteróis; alquenomas; razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;
bacterias	Ácidos graxos monoinsaturados; razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;
animais	Ácidos graxos poliinsaturados; razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;
Origem	Biomarcadores	Técnica Analítica
Vegetais	Ácidos graxos poliinsaturados; ácidos húmicos e fúlvicos; % (p/p) de carbono e nitrogênio e a razão C/N; razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;

Origem	Biomarcadores	Técnica Analítica
diatomáceas	Ácidos graxos poliinsaturados; razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;
dinoflagelados	Ácidos graxos poliinsaturados; razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;
bentos	Esteróis; razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;
solos	Hidrocarbonetos, razão C_{12}/C_{13} e datação C_{14}.	Infravermelho; cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS); cromatografia gasosa acoplada a detector de isótopos;

Fonte: Modificado de MADUREIRA (2002), PERREIRA (2001) e PESSOA NETO (2001).

Os biomarcadores geoquímicos funcionam como uma impressão digital do ambiente e permitem avaliar a importância do estudo da Matéria Orgânica nos sedimentos marinhos através dos parâmetros: produtividade primária (biomassa de fitoplâncton), fluxo de material terrestre, mudanças climáticas, exploração de petróleo e gás e presença de poluentes (STEPHENS, 1997).

A partir da Revolução Industrial, no início do século XIX, as atividades humanas desenvolveram-se de tal maneira que suas consequências deixaram de ter impacto apenas local, passando a ter reflexos em todo o planeta. Desses impactos globais então surgidos, o com maior potencial para afetar os ecossistemas a médio e longo prazo é o aumento na concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO_2). Esse aumento na concentração de

CO_2 atmosférico é acompanhado pelo aumento proporcional na temperatura média global (HANSEN et al., 2005).

Mesmo que não causal essa relação foi constatada para a história geológica do planeta nos últimos quatro ciclos glaciais (Gráfico 1) o que tornaria estes aumentos esperados uma vez que estamos em um período inter-glacial. Acontece, porém, que esse aumento está acima do esperado para flutuações naturais. Nos últimos 160.000 anos, até por volta do início do século XVII, a concentração atmosférica de CO_2 nunca ultrapassou a faixa de 280 a 300 partes por milhão de volume (ppmv). Entretanto, as emissões decorrentes de atividades humanas após a Revolução Industrial levaram a um aumento muito acima dessa faixa. No final da década de 1950 os valores já estavam acima de 300 ppmv, chegando hoje a valores na ordem de 380 ppmv (Gráfico 2).

Gráfico 1 - Variações temporais nos últimos 420.000 anos com base em análise do gelo do Lago Vostok, Antártica. a; Concentração de dióxido de carbono (CO_2), em partes por milhão de volume (ppmv). b. Temperatura isotópica da atmosfera (variação em relação à média atual, em °C). c. Concentração de metano (CH_4), em partes por bilhão de volume (ppbv). Adaptado de PETIT et al. (1999).

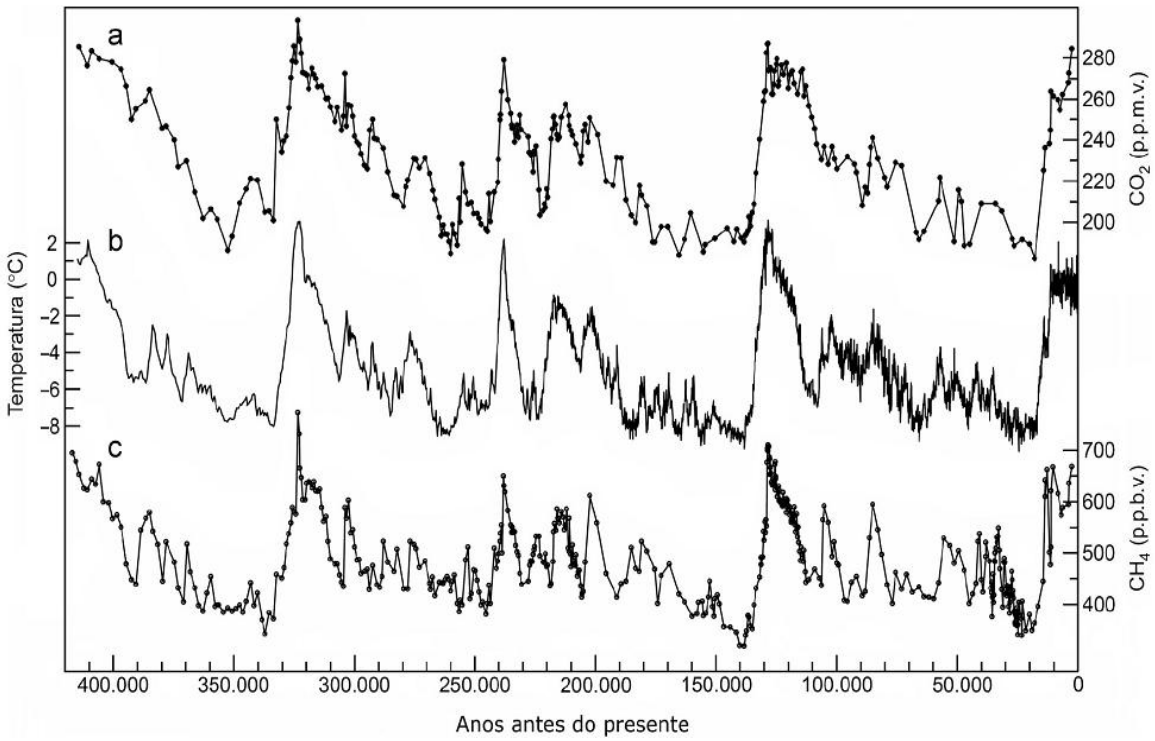
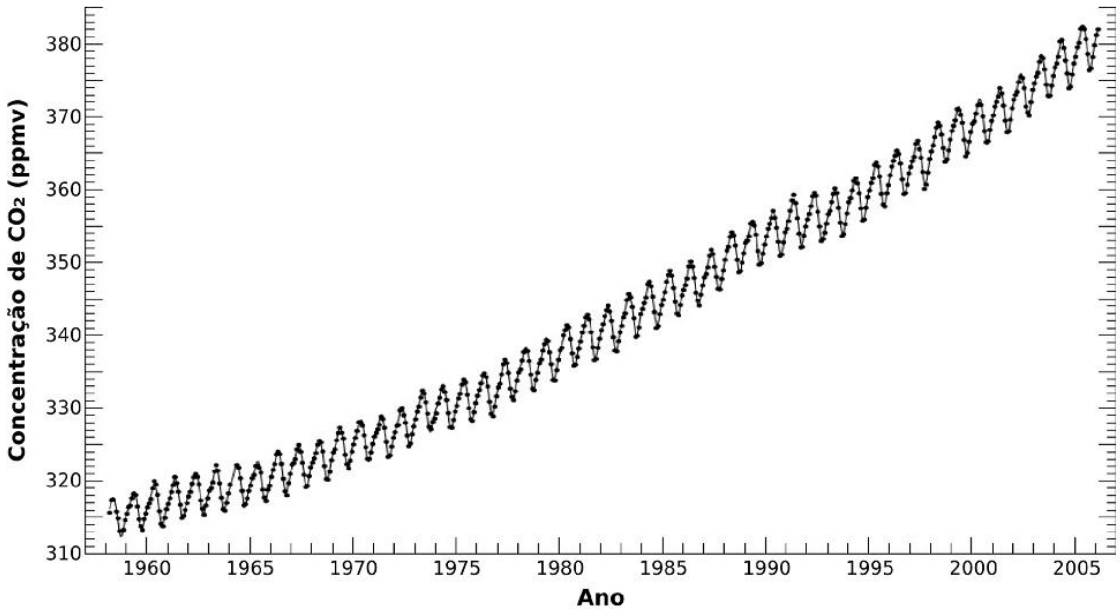
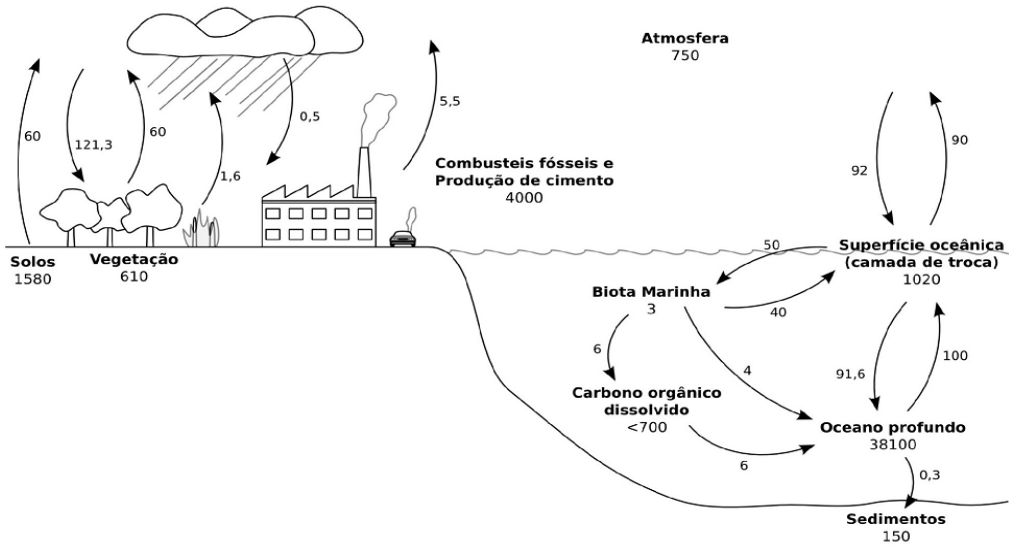


Gráfico 2 - Variação na concentração de dióxido de carbono atmosférico (em partes por milhão de volume) de 1958 a 2006. Dados do Observatório Mauna Loa, Programa Scripps (Pieters Tans, NOAA/ESRL – www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends).



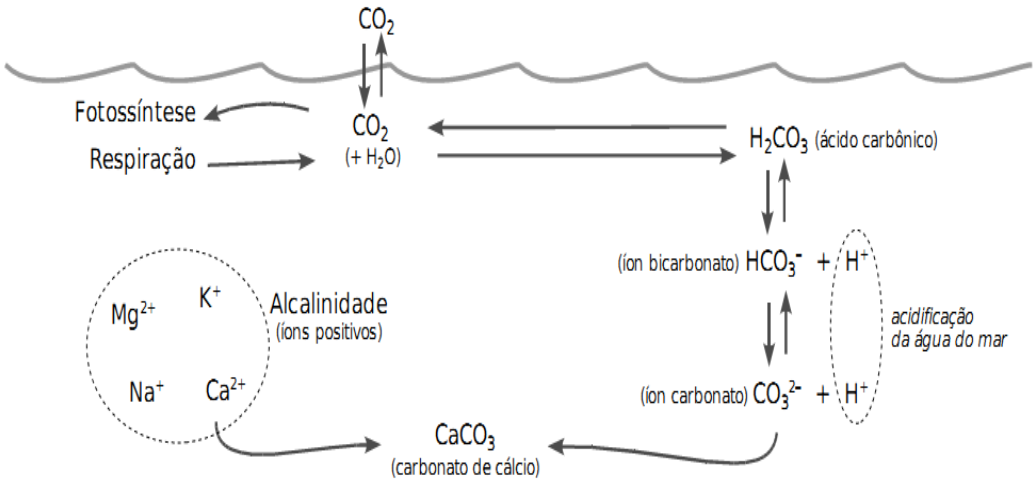
O sistema carbono planetário, como todo ciclo biogeoquímico, é um sistema complexo, formado por diferentes compartimentos (Figura 5), e um aumento na concentração atmosférica de CO_2 causa alterações em todo o sistema, apesar de cada compartimento ter um tempo de resposta diferente.

Figura 5 - Esquema do ciclo global do carbono. Estimativa dos fluxos e reservas totais com base em dados do National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Reservas em gigatoneladas (Gt) de carbono; fluxos em gigatoneladas por ano (Gt·ano-1). Adaptado de NASA Earth Science Enterprise - eobglossary.gsfc.nasa.gov/Library/CarbonCycle.



A relação entre a concentração de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico e o sistema carbonato marinho está esquematizada na figura 6. A pressão parcial de CO_2 na atmosfera entra em equilíbrio com a pressão na camada de mistura do oceano na escala de tempo de um ano (BATES, 2001).

Figura 6 - Esquema do sistema carbonato marinho e sua relação com o CO_2 atmosférico. Adaptado de KLEYPAS & LANGDON (2002).



Segundo Amancio (2007), na água do mar, a concentração do CO_2 dissolvido é alterada localmente pelos processos de respiração e fotossíntese e, indiretamente, pelo de calcificação. O CO_2 combina com água gerando ácido carbônico (H_2CO_3), que dissocia-se rapidamente formando íon bicarbonato (HCO_3^-) e íon hidrogênio (H^+), sendo que este leva à uma queda do pH do meio (acidificação). O íon bicarbonato, por sua vez, dissocia-se formando íon carbonato (CO_3^{2-}) e íon hidrogênio:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$$

O CO_2 dissolvido ($CO_2 + H_2O$) também reage diretamente com o íon carbonato, formando íons bicarbonato (HCO_3^-), de acordo com a equação:

$$CO_2 + H_2O + CO_3^{2-} \leftrightarrow 2HCO_3^-$$

O que explica a diferente disponibilidade de cada forma na água do mar em razão de diferentes pHs (Figura 6).

Devido à alta ciclagem da matéria orgânica no ambiente marinho, o carbono é retido de maneira mais estável na forma de carbonatos, dos quais o principal é o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), formado pela reação do íon carbonato com íon de cálcio (Ca^{2+}) de acordo com a equação:

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \leftrightarrow CaCO_3$$

A calcificação, assim como a formação de outros compostos carbonatos (como o carbonato de magnésio – $MgCO_3$ – presente principalmente em conchas de moluscos) não alteram diretamente o pH, mas afetam a alcalinidade total do meio devido à remoção de íons positivos deste.

O carbonato de cálcio ($CaCO_3$) pode ser precipitado tanto pela biota marinha quanto abioticamente, formando sedimentos calcários de fundo com importância geológica. Embora o $CaCO_3$ possa ser dissociado formando novamente íons carbonato e íons hidrogênio, o carbonato de cálcio é uma forma bastante estável, e sua dissociação só ocorre normalmente nos oceanos sob certas condições, caso das grandes pressões em profundidades maiores.

Nos sedimentos atuais, os organismos construtores de recifes utilizam a calcita e aragonita nas suas estruturas esqueléticas. As calcitas dos calcários tem composição próxima da estequiométrica, $CaCO_3$, não contendo ferro ou magnésio. Por outro lado alguns invertebrados contêm uma proporção considerável de $MgCO_3$ em solução sólida e são chamados de calcitas magnesianas, que contêm 18 % de $MgCO_3$. Estas calcitas são metaestáveis e não são muito comuns em calcários mesozóicos e mais antigos.

Segundo Betekhtin (1968), os carbonatos mais encontrados nas ocorrências minerais são classificados abaixo:

Calcita – $CaCO_3$ – Sistema cristalino hexagonal-romboédrico, clivagem geralmente romboédrica. Dureza Mohs, 3. Densidade 2,72. Geralmente incolor ou branco, mas podem existir cores devido a impurezas;

Aragonita – $CaCO_3$ – Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza Mohs 3,5 a 4. Densidade 3,7 a 3,9. Geralmente preto ou marrom;

Magnesita – $MgCO_3$ - Sistema hexagonal, geralmente em massas granulosas ou terrosas. Dureza de Mohs 3,5 a 4. Densidade 2,96 a 3,1. Cores: branco-cinzento, amarelo, vítreo, incolor. Composição química teórica: 47,62% MgO + 52,39% CO_2;

4.1 ASPECTOS ECONÔMICOS, APLICAÇÕES E FATORES AMBIENTAIS DA EXPLORAÇÃO MARINHA

Segundo Zepeda (2008), as algas calcárias são plantas marinhas, impregnadas de carbonato de cálcio, que ocorrem em todos os oceanos desde zonas entre marés até grandes profundidades. Estes organismos, ao lado dos corais, são os principais responsáveis pela construção de recifes naturais. Juntos, formam as maiores construções vivas do planeta, fornecendo *habitat* para vários seres marinhos. Apesar de ocuparem menos de 1% do fundo dos oceanos, os recifes e bancos de algas calcárias servem como lar ou recurso vital para de 25% a 33% das criaturas do mar. Os depósitos de algas calcárias na forma de vida livre têm sido explorados por centenas de anos na Europa. Estudos sobre a viabilidade do uso sustentável deste recurso surgiram ao longo das últimas décadas. As algas calcárias podem ser empregadas como filtro biológico, no mar ou em aquários, como também na forma de fertilizantes e/ou corretivos à acidez dos solos na agricultura e ainda como suplemento alimentar natural para prevenir a falta de cálcio nos ossos em idosos, no combate contra a osteoporose. Alguns estudos já apontaram o Brasil como o detentor do maior depósito de algas calcárias do planeta. Encontradas em profundidades que varia desde zonas entre marés até 280 metros, a alga calcária é o único vegetal marinho vivente em locais tão profundos nos oceanos. A distribuição dos bancos de algas calcárias no Brasil abrange desde a costa do Maranhão até o litoral do Norte Fluminense, sendo encontrados ainda na Baía da Ilha Grande e na Ilha do Arvoredo, em Santa Catarina.

4.1.1 Aplicações

O cálcio é um elemento químico presente nos fluidos e tecidos corporais, sendo essencial na formação dos ossos, dentes e diversos processos fisiológicos As fontes podem ser de origem inorgânica (rochas) ou orgânica (farinha de ossos, conchas e algas). Geralmente as fontes de cálcio podem ser utilizadas na alimentação animal. O calcário e o fosfatobicálcio, o primeiro de origem natural e o segundo obtido através de síntese, são os mais abundantes encontrados no continente (MACARI et al, 2002).

Segundo Evangelista et al (2008), o produto Granulado Bioclástico, (*Lithothamnium sp*.) proporcionou aumentos significativos na produção/produtividade de frutos de maracujazeiro-amarelo e melhoria na qualidade da característica graus Brix, quantidade de açúcar e aumento de Sólidos Solúveis Totais.

O produto Agrosilício® não proporcionou diferenças significativas na qualidade da característica graus Brix e no aumento de Sólidos Solúveis Totais, bem como possui o menor custo.

De acordo com Melo e Neto (2003), o *Lithothamnium* promoveu efeito na correção da acidez do solo. Para atingir as melhores respostas, o feijoeiro não necessitou de condições elevadas na saturação por bases, dado pelo modelo “raiz quadrada” e houve efeito de doses de *Lithothamnium* no crescimento e produção do feijoeiro.

Lima et al (2002), afirmam que para 90% da produção máxima de fruto de pimentão, que quando cultivado com *Lithothamnium calcareum* correspondeu a uma economia de 51% da dose para a máxima produção, sugerindo que pequenas doses de *Lithothamnium calcareum* seriam mais adequadas para otimizar a relação custo/beneficio. A taxa de benefício para 90% da produção máxima de *Lithothamnium calcareum* resultou em 78,11g de fruto por grama de *Lithothamnium calcareum* aplicado.

4.1.2 Utilizações cosméticas do cálcio orgânico marinho

- Produtos cosméticos de tratamento corporal (eliminação de células mortas);
- Produtos cosméticos de tratamento facial (máscaras nutritivas);
- Produtos para o tratamento de pés e pernas (alivia tensões musculares);
- Loções e cremes hidratantes, anti-stress e anticelulite;
- Talassoterapia (na forma de pó homogêneo em banhos, usado para problemas reumáticos, estresse e fadiga).

4.1.3 Utilizações dietéticas do cálcio orgânico marinho

- Utilizado como complemento alimentar;
- O consumo de 3g/dia de *Lithothamnium,* supre totalmente as necessidades de cálcio e iodo, 80% da necessidade de ferro e 20% da necessidade de magnésio, de um indivíduo adulto.
- Atua ainda como agente antiácido.

4.1.4 Utilizações do cálcio orgânico marinho para a Medicina

- Como implantes em cirurgia óssea;
- A biocerâmica (Hidroxiapatita-$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) oferece uma compatibilidade estrutural, química e biológica quase perfeita com os tecidos ósseos.

5 PRINCIPAIS OCORRÊNCIAS E ATIVIDADES EXPLORATÓRIAS MUNDIAIS E NO BRASIL

> Dentre os principais países envolvidos na explotação de granulados marinhos, destacam-se os Estados Unidos, Japão, Inglaterra, França, Países Baixos e Dinamarca. Para a investigação de recursos minerais marinhos é fundamental a aplicação de ferramentas que possam coletar dados sobre a espessura, arranjo e composição dos corpos sedimentares. Os métodos de prospecção incluem principalmente a sísmica de reflexão de alta resolução para identificação da espessura e geometria dos depósitos e métodos de batimetria (incluindo batimetria por multi-feixe) e sonografia para observação da extensão lateral dos depósitos e das características superficiais da distribuição (CLEVERSON, 2000 p. 1).

O quadro 3 mostra a regulamentação para concessão de granulados marinhos em diversos países.

Quadro 3 – Regulamentação para concessão de áreas de dragagem.

País	Regulamentação
França	Dragagem liberada após 3 km da linha de costa e em profundidades superiores a 20 m.
Reino Unido (UK)	Dragagem proibida à distância inferior a 600 metros da costa e em profundidades inferiores a 19 m.
Japão	Dragagem proibida à distância inferior a 1 km da costa e em profundidades menores de 20 m.
Malásia	Permissões apenas em profundidade superiores a 10 m e a distância 2 km da costa.
Holanda	Permissões apenas em profundidade superiores a 20 m
Estados Unidos (Nova Iorque)	Permissões apenas em profundidade superiores a 18 m

Fonte: http://www.seafriends.org.nz, acessado em 12/08/2012.

A coleta, a comercialização e o transporte de algas marinhas no litoral brasileiro feitos por pessoas físicas ou jurídicas serão autorizados pelo IBAMA – Instituo Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renovávies seguindo a Instrução Normativa 46, de 13 de Agosto de 2004 no seu artigo 1º:

Art. 1º Permitir a exploração, a explotação, a comercialização e o transporte de algas marinhas no litoral brasileiro, conforme critérios definidos a seguir:

I - exclusivamente a pessoas físicas, pescadores profissionais, devidamente registradas nos escritórios estaduais da Secretaria Especial de Aqüicultura e Pesca da Presidência da República - SEAP/PR e autorizadas pelo IBAMA, através de suas Gerências Executivas estaduais, conforme requerimento específico (Anexo I) e de acordo com as modalidades abaixo descritas:

a) coleta manual de algas calcárias exclusivamente por àqueles pescadores cuja produção seja destinada a empresas devidamente licenciadas e somente nas áreas abrangidas por suas respectivas licenças ambientais;

b) coleta manual de algas não calcárias em bancos naturais; e,

c) coleta manual de algas arribadas, podendo somente ser utilizado como instrumento facilitador, o rastelo, ancinho e similares.

II - exclusivamente a pessoas jurídicas, dependentes de licenciamento ambiental, com a elaboração de Estudo Ambiental determinado pelo IBAMA:

a) coleta manual de algas calcárias, hipótese em que as empresas terão que promover, obrigatoriamente, a coleta por meio de pescadores (as) profissionais segundo os critérios estabelecidos no inciso I, alínea "a", e somente poderão fazê-lo até o peso úmido máximo de 18.000kg/empresa/ano. A coleta não poderá ser realizada em profundidade inferior a 1,50m e a menos de cem (100) metros do limite inferior da praia, tomando-se por base, em ambos os casos, a baixa-mar;

b) coleta manual de algas não calcárias em bancos naturais; e,

c) coleta mecanizada de algas em bancos naturais.

§ 1º Os permissionários que se enquadram no inciso II deste artigo apresentarão relatório trimestral de desempenho industrial e comercialização de acordo com o formulário especificado no Anexo II.

§ 2º Somente as camadas superficiais dos depósitos calcários compostas predominantemente por organismos vivos, se enquadram nesta Instrução Normativa.

§ 3º As camadas sub-superficiais são consideradas como jazidas minerais e a sua explotação devem atender às normas do Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM.

§ 4º As pessoas jurídicas que se dedicam ao beneficiamento ou comercialização de algas não-calcárias provenientes de bancos naturais ou algas arribadas, necessitarão de autorização prévia do IBAMA, mediante a apresentação de estudo sobre o potencial a ser explotado e a viabilidade técnica e econômica de seu aproveitamento.

A medida visa proteger os bancos de algas da exploração excessiva. A coleta sem critérios afeta a biodiversidade ao romper a cadeia alimentar, cadeia trófica, à qual pertencem as algas e demais organismos vivos do ecossistema marinho (IBAMA, Instrução Normativa 46, de 13 de Agosto de 2004).

A extração de calcário biogênico no litoral capixaba foi caracterizada como uma grave ameaça a um dos ecossistemas marítimos mais importantes do País onde é a maior reserva mineral subaquático da costa brasileira. A advertência é de pesquisadores, ambientalistas e especialistas em legislação ambiental durante audiência pública realizada no dia 21 de agosto de 2001 na Comissão de Defesa do Consumidor, Meio Ambiente e Minorias (CUSTODIO, 2001).

Com o objetivo de mostrar as potencialidades do Maranhão na produção do calcário marinho, o 22º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) realizou, em Brasília, no dia 4 de junho de 2009, um seminário com a participação de representantes do IBAMA, Marinha, Ministério das Minas e Energia, empresas que atuam no ramo da pesquisa e mineração

aquática, além de fiscais e técnicos dos órgãos (http://imirante.globo.com/, acessado em 08/09/2012).

No estado do Ceará não existem pedidos de concessão de lavras para a exploração das algas calcárias no Departamento Nacional de Produção e Mineral 10ª Região e nem no distrito do IBAMA/CE. Mesmo se tivesse os órgãos não teriam técnicos especializados para emitir parecer favorável ou desfavorável sobre o assunto e também não teria suporte técnico para fiscalização desta explotação.

5.1 Fatores Ambientais da Exploração Marinha

O impacto ambiental da atividade de dragagem é, principalmente, localizado na área de extração, afetando diretamente os organismos bentônicos; no entanto, pode também implicar em alterações na qualidade, temperatura e turbidez da água, podendo atingir os organismos planctônicos em uma área mais extensa do que aquela diretamente atingida pela exploração. Existe também a possibilidade de modificação do padrão de ondas e de transporte de sedimentos, afetando a linha de costa adjacente e causando erosão costeira (DIAS, 2000).

As informações a respeito do impacto na área de extração são distintas e dispersas. A recuperação biológica do fundo marinho pode ocorrer em períodos relativamente curtos, cerca de 6 a 8 meses, ou longos, que variam de 2 a 10 anos (NEWELL et al, 1998).

É, portanto, imperativo que os empreendimentos atuais e as novas investidas exploratórias de recursos minerais marinhos, sejam feitas com base em estudos prévios de detalhe sobre o meio-ambiente, acompanhadas de campanhas de monitoramento que visem quantificar a capacidade de recolonização dos ambientes afetados. Além disso, devem ser adotados protocolos rigorosos para escolha de métodos de exploração e avaliação de impacto, incluindo testes de operação de sistemas de lavra, além de garantir a

implementação de medidas para mitigação do impacto ambiental (GOMES, PALMA e SILVA, 2000).

Segundo Dias (2000), os estudos de impacto ambiental devem preceder às atividades de exploração de granulados e ser direcionados para:

- Reconhecimento geológico preciso da área e da natureza dos depósitos;
- Avaliação das condições hidrodinâmicas;
- Enquete sobre atividade de pesca;
- Determinação da riqueza das espécies bentônicas.

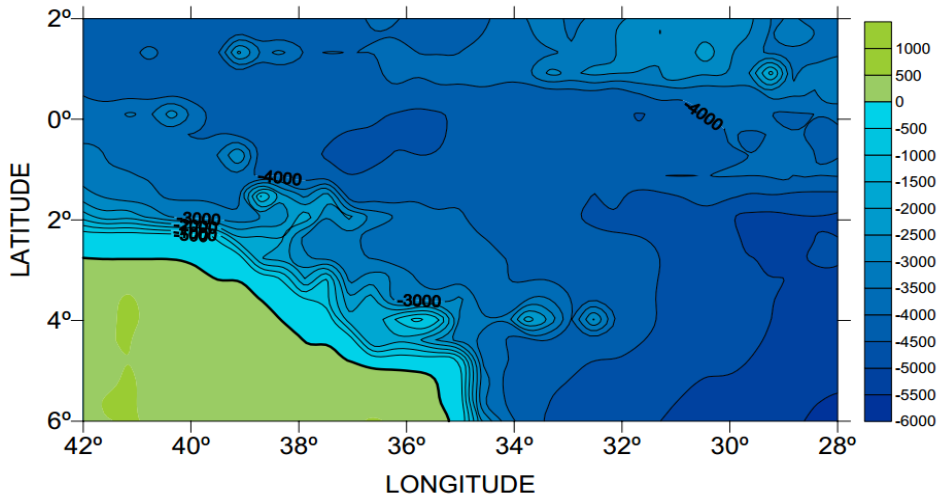
6 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE TRABALHO

6.1 Localização da Área

A área de estudo situou-se sendo compreendidas entre as coordenadas 0°N e 5°S de latitude e entre 30° e 45°W de longitude, abrangendo uma área de aproximadamente 758.856 Km^2 (Figura 8).

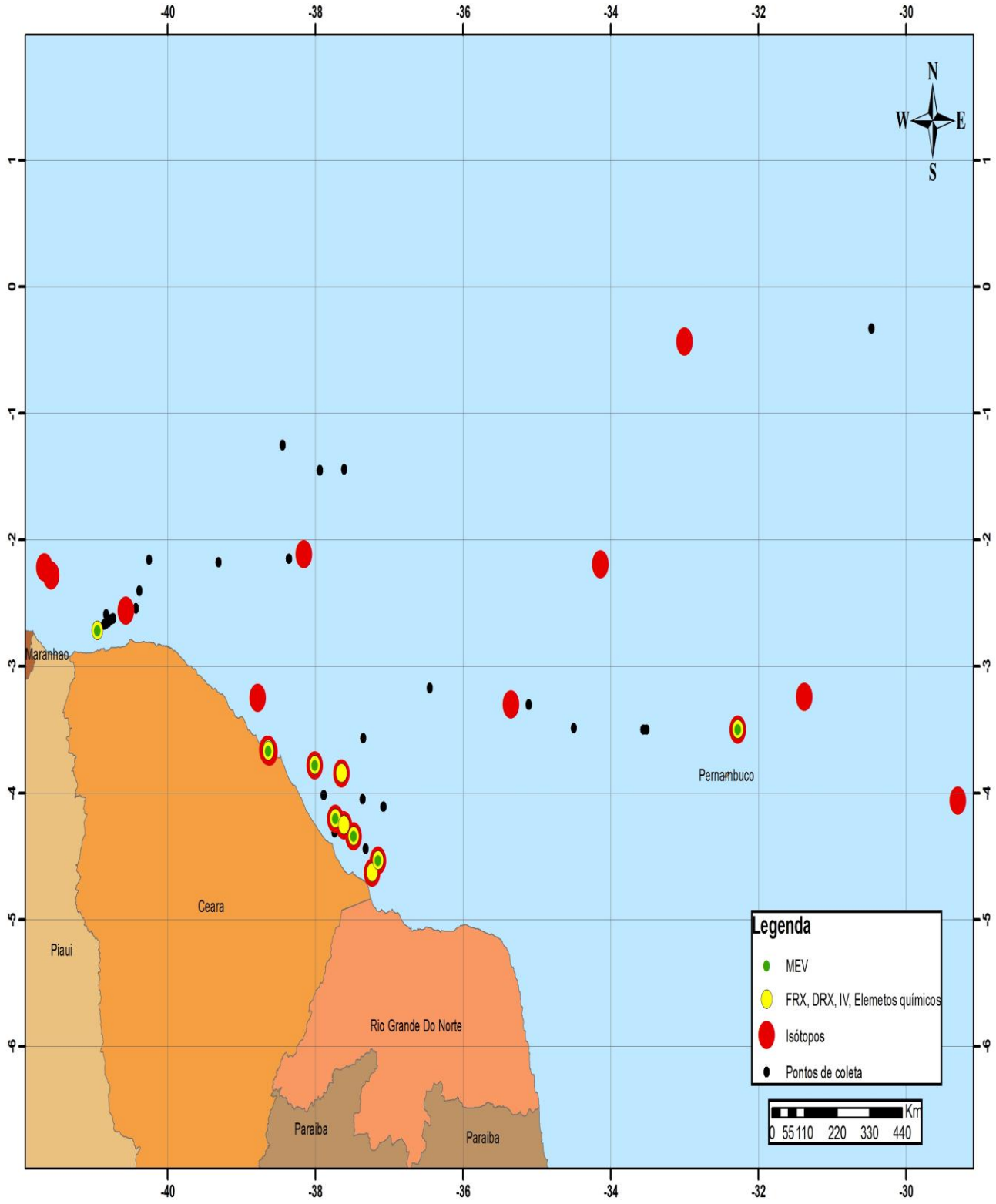
A figura 7 apresenta o mapa batimétrico da Zona Econômica Exclusiva do nordeste brasileiro. De um modo geral, pode-se observar que o relevo da plataforma continental é dominado por superfícies relativamente planas, alternadas com fundos ondulados, campos de dunas de areias e feições irregulares típicas dos recifes de algas e corais. O talude continental é interrompido pelo terraço do Ceará, localizado a profundidades que variam entre 2000 e 2500m, com largura máxima de 30m e o platô do Ceará,com profundidades variando de 230 a 260m. Vários montes submarinos se elevam acima do sopé continental, destacando-se o arquipélago de Fernando de Noronha e o Atol das Rocas. As cadeias Norte do Brasil de Fernando de Noronha regulam a morfologia e a sedimentação da região (COUTINHO, 1999).

Figura 7 – Mapa batimétrico da Zona Econômica Exclusiva do Nordeste brasileiro.



Fonte: FREIRE, G.S.S., SANTOS, D.M., (2000).

Figura 8 - Mapa de localização da área de estudo com os pontos de amostragens e técnicas analíticas empregadas.



Fonte: O Autor.

7 METODOLOGIA

7.1 Coleta de sedimentos

As coletas foram realizadas dentro de vários Programas oceanográficos para obter informações da Zona Exclusiva Econômica do nordeste brasileiro como: GEOMAR, GEOCOSTA I e II, MAR-15 e REVIZEE NE.

Em 1983, no programa GEOMAR foram usadas as embarcações: NOc. Almirante Saldanha, Lagosteiro Pica-Pau e a NOc. Almirante Câmara, no ano de 1993 e 1994, no programa GEOCOSTA I foi usada a embarcação Prof. Martins Filho, em 1995 no programa REVIZEE foi usado o navio oceanográfico Antares da Marinha do Brasil e em 1995 no programa MAR-15 foi usado o navio oceanográfico NOc. Victor Hensel, que realizou vários cruzeiros durante o projeto JOPS II – “Joint Oceanographic Project – II” no âmbito de cooperação bilateral Brasil-Alemanha em Ciência e Tecnologia quando foram coletadas também na região do presente estudo.

As amostras foram coletadas através do uso de draga retangular de arrasto, revestida por tecido, para evitar a perda de material fino (Figura 9), após o arrasto o tecido e seu conteúdo eram ligeiramente lavados com água destilada. As amostras eram então acondicionadas em sacos plásticos e congeladas.

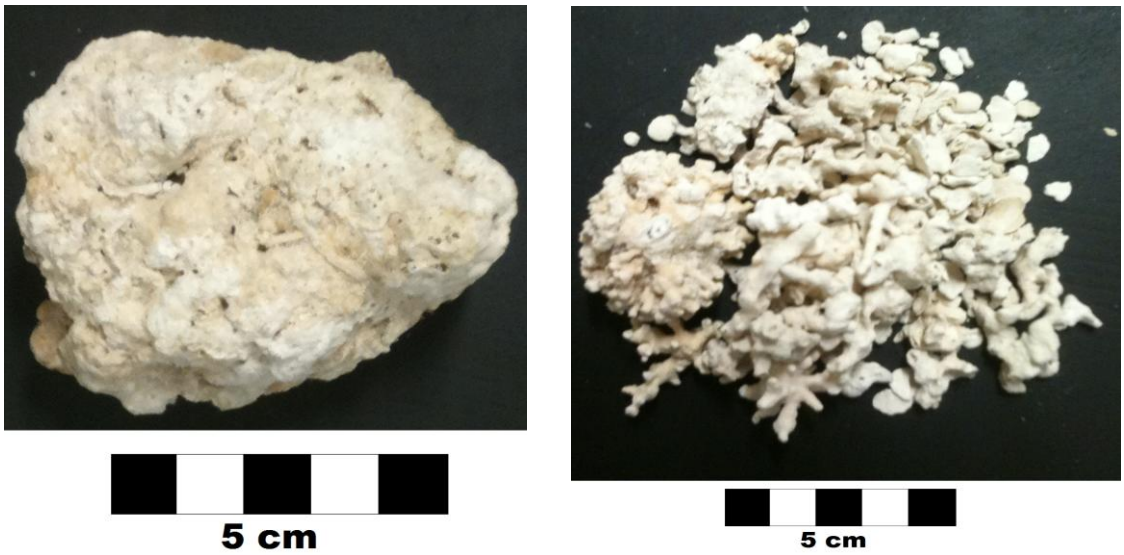
Figura 9 – Draga Retangular para coleta de sedimentos

Fonte: Laboratório de Geologia Marinha – UFC.

Após a coleta, as amostras foram recebidas e catalogadas pelo Laboratório de Geologia Marinha da Universidade Federal do Ceará. No laboratório foram realizados os procedimentos de secagem e triagem do material a ser estudado, no caso especifico do nosso estudo as algas calcárias *Halimeda sp.* e *Lithothamnion sp*.

Na figura 10 temos as fotos das duas espécies estudas de algas calcárias que foram coletadas neste trabalho.

Figura 10 - algas calcárias *Lithothamnion sp* e *Halimeda sp.*



Fonte: O autor.

7.2 Análises Laboratoriais

Do total de 66 amostras foram determinados os teores em percentagens (%) de carbonatos de cálcio e 11 amostras das algas calcárias (53- *Lithothamnion*, 54-*halimeda*, 6-*Lithothamnion*, 61- *halimeda*, 66-*Lithothamnion*, 36-*Lithothamnion*, 35-*Lithothamnion*, 17-*Lithothamnion*, 24-*Lithothamnion*, 25-*Lithothamnion* e 42-*Lithothamnion*), foram escolhidas de maneira aleatórias para as determinações de DRX, FRX, MEV, IV, análises de elementos químicos e 23 amostras para isótopos de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ (perfazendo um total de 46 determinações; de crosta, 23, e núcleo, 23, das algas calcárias).

7.3 Difratometria de raios – X (DRX)

Para a análise estrutural do material foi utilizado o difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB – Rigaku gerador de raios-X de 2kW aclopado ao difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD Panalytical, com tubos de raios-X (Cu, Mo e Co), usando software X´Pert HighScore (identificação de fases cristalinas da Philips).

No total de 11 amostras foi executada a difratometria de raios X (DRX) no Laboratorio de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. A figura 11 mostra o difratômetro.

Figura 11 - Difratômetro PANalytical Xpert Pro MPD X-ray Powder Diffractometer

Fonte: Laboratório de Raios X/UFC

7.4 Composição Isotópica

As análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Cada amostra em pó foi colocada para reagir com ácido ortofosfórico a 100%, a 25ºC de temperatura, durante 12 horas. O CO_2 liberado durante a reação foi extraído em uma linha de alto vácuo empregando purificação criogênica (CRAIG 1957).

Para a determinação de isótopos de carbono e oxigênio, o CO_2 extraído de cada amostra foi analisado em um espectrômetro de massa de fonte gasosa (SIRA II), o qual possui dupla admissão para comparação de razões isotópicas de amostra-gás de referência, além de estar equipado com coletor triplo.

Para as análises empregou-se o gás de referência “Borborema skarn calcite” BSC, o qual foi calibrado com relação aos padrões NBS-18, NBS-19, NBS-20 que tem $\delta^{18}O‰ = -1,28 \pm 0,004‰_{PDB}$ e $\delta^{13}C‰ = -8,58 \pm 0,02‰_{PDB.}$ Os resultados obtidos para as amostras são reportados em notação internacional $\delta‰$ (permil) em relação à escala PDB.

O material das 23 amostras analisadas, para determinação da composição da isotópica, crosta e núcleo, foi retirado com microrretifica em baixa rotação com broca de inox e coletado em frascos de vidro. Na Figura 12 mostra o corte realizado no meio do rodolito para coleta do material do núcleo.

Figuras 12 - Corte realizado na alga calcária *Lithothamnion sp*.

Fonte: O autor.

7.5 Determinação do teor de carbonato de cálcio

A determinação do teor de carbonato de cálcio foi efetuada pelo método clássico do calcímetro de Bernard (LAMAS et al., 2005, modificado), no qual o teor de carbonato é medido indiretamente, através do volume de uma solução salina deslocado pelo gás carbônico produzido da reação do HCl com o carbonato contido na amostra, segundo a reação.

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Neste método se calibra o calcímetro com carbonato de cálcio puro, por isso não é necessário tomar nota de pressão e temperatura no momento do ensaio. No caso, cerca de 0,5g de amostra de $CaCO_3$ a 99% ($c_{padrão}$) e seco em estufa foram adicionados a três erlenmeyer denominados de B1, B2 e B3, nos tubos de ensaio acoplados a cada erlenmeyer adicionaram-se 2,0 mL de HCl a 10%, com cuidado para não atingir a amostra.

No calcímetro de Bernard modificado adicionam-se 35 mL de água salinizada e em seguida acoplou-se cuidadosamente o erlenmeyer a essa coluna de água, evitando-se ainda que o HCl atingisse amostra.

As amostras em estudo foram pulverizadas e secas, em seguida, submetidas aos mesmos passos analíticos acima descritos para se determinar o seu teor de carbonato de cálcio.

O percentual de carbonato de cálcio das amostras $c_{amostra}$ é medido indiretamente através de uma regra de três simples:

$$(C_{amostra}) = (v_{amostra} \times c_{padrão}) / v_{padrão}$$

Onde:

$c_{amostra}$ = corresponde à concentração percentual de $CaCO_3$ da amostra;

$v_{amostra}$ = volume da solução salina deslocado pelo gás carbônico produzido da reação do HCl com o carbonato contido na amostra;

$c_{padrão}$ = a concentração padrão da amostra a 99% de $CaCO_3$;

$v_{padrão}$ = corresponde ao volume de solução salina deslocado pela amostra padrão. A análise do padrão foi realizada em triplicata e a diferença entre as medidas foi menor que 1,0%.

7.6 Determinação de elementos químicos por Espectrometria de Absorção Atômica e Forno de Grafite (EAA-FG)

Para determinar a concentração de metais e selênio nas amostras de algas calcárias, às mesmas foram inicialmente trituradas e maceradas em um almofariz de ágata para posterior digestão ácida. Inicialmente o ácido empregado foi HCl 10%, no entanto, devido a problemas relacionados a volatilidade dos ácido, com consequente perda de material, danos ao equipamento e grande instabilidade na composição dos metais solubilizados, uma nova digestão foi realizada com o HNO_3 3M, o qual é comumente utilizado em material biológico e nesta concentração a composição dos metais solubilizados demonstrou estabilidade. A estabilidade é fundamental visto ser

praticamente impossível trabalhar com a amostra imediatamente após a digestão, devido, tanto a própria técnica da atomização eletrotérmica (AET) consumir longo tempo de análise bem como os inúmeros testes de recuperação, ajuste da concentração da amostra a faixa da calibração, calibração direta e adição de padrão.

7.6.1 Metais pesados e selênio

As amostras reagiram quase que completamente com o HNO_3, restando cerca de 1 a 3% de material residual. A solução-amostra foi investigada quanto a identificação e concentração de metais pesados e selênio, via espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Os componentes do sistema são de marca Thermo Scientific S Series com forno de grafite integrado, de modelo GFS 97, e trocador de calor (Recirculating Chillers).

7.6.2 Calibração

As soluções padrão foram preparadas a partir de padrões comerciais, de marca Specsol, por meio de diluição em água purificada por osmose reserva, assim como as amostras e branco. O material utilizado foi descontaminado utilizando HNO_3 1+1. Aos padrões e branco foram adicionadas as mesmas quantidades de HNO_3.

No sistema EAA-FG foram colocadas às amostras, branco e solução padrão, sendo preparadas automaticamente (autosampler) as soluções de calibração, diluição da amostra ou reconcentração. O teste de recuperação do analito foi realizado apenas para uma amostra dentre as 11, tendo em visto a homogeneidade da matriz; essencialmente carbonática.

Tabela 1 - Informações sobre a análise dos elementos por EAA-FG

Elemento	Faixa da curva de calibração (μg/L)	Equação da curva analítica	Limite de detecção (LD μg/L)	Limite de Quantificação (LQ μg/L)	Recuperação R(%) = (C_d/C_e) x 100
Al	20 - 200	Y = 0,0048x + 0,129 R^2 = 0,9999	23,5	78,2	150
Ba	10 - 150	y = 0,0013x + 0,007 R^2 = 0,9998	4,0	13,1	95
Cd	1 - 10	Y = 0,0096x + 0,0007 R^2 = 0,9972	1,3	4,2	95
Cu	5 - 100	y = 0,0052x - 0,0066 R^2 = 0,9985	9,3	31,1	86
Pb	5 - 50	y = 0,0266x + 0,205 R^2 = 0,9709	3,1	10,4	87
Mn	1 a 20	y = 0,0363x + 0,0404 R^2 = 0,9949	1,0	3,3	116
Ni	10 a 100	y = 0,0035x + 0,013 R^2 = 0,9999	0,9	2,9	131
Co	10 a 100	y = 0,0033x + 0,0032 R^2 = 1	0,6	2,1	105
Se	5 a 75	y = 0,0036x + 0,0461 R^2 = 0,9978	5	18,1	116
Zn*	50 a 2000	y = 0,3399x + 0,0164 R^2 = 0,9959	10	20	90

Fonte: O autor.

C_d: Concentração determinada pela equação da calibração C_e: Concentração esperada

Tabela 2 – Informações sobre as condições de operação do EAA-FG

Elemento	Temperatura de Pirólise (^{o}C)	Temperatura de Atomização (^{o}C)	Gás	Cubeta
Al	1.500	2.300	Argônio 5.0	Tubo de grafite revestido com plataforma integrada
Ba	1.600	2.750		
Cd	300	900		
Cu	850	2.100		
Pb	800	1.200		
Mn	900	1.800		
Ni	1000	2.500		
Co	1.100	2.100		
Se	300	2.300		

Fonte: O autor

Devido os componentes da matriz da amostra interferir no sinal analítico, bem como outras interferências que a atomização eletrotérmica está sujeita, as amostras foram diluídas e a técnica da adição de padrão foi empregada na determinação dos elementos com recuperação fora do intervalo de 80% a 120% - recuperação considerada satisfatória de acordo com para providenciar maior exatidão nos resultados (MOTTA, 2012).

A tabela 3 apresenta as diluições empregadas no ajuste da concentração dos elementos à faixa linear da calibração, executadas antes das amostras serem colocadas no carrossel, e a partir daí, as diluições foram feitas, quando necessário, pelo amostrador automático.

Tabela 3 – Fator de diluição das amostras

Elemento	Diluição adicional com H_2O*	Elemento	Diluição adicional com H_2O*	Elemento	Diluição adicional com H_2O*
Al	30 x	Mn	20 x	Ba	0
Ni	30 x	Cu	5 x	Cd	0
Co	30 x	Pb	5 x	Se	0
				Zn	0

Fonte: O autor.

* Diluição inicial = 1g/50 mL

7.6.3 Mercúrio

O teor mercúrio foi determinado por absorção atômica com geração de hidretos no laboratório Clementino Fraga.

7.6.4 Sódio e Potássio

Foram determinados por fotometria de chama. O fotômetro usado foi o de marca Analyser, modelo 910.

7.7 Nitrogênio Total

A determinação do teor de nitrogênio total foi efetuada de acordo com o manual de métodos de análises de solo da Embrapa, 1997. O nitrogênio em solos tropicais está praticamente ligado à matéria orgânica. Neste método,

o N é convertido em sulfato de amônio através de oxidação com uma mistura de $CuSO_4$, H_2SO_4 e Na_2SO_4 ou K_2SO_4 (mineralização).

Posteriormente em meio alcalino, o sulfato de amônio convertido da matéria orgânica libera amônia que, em câmara de difusão, é complexada em solução de ácido bórico contendo indicador misto, sendo finalmente determinado por acidimetria (H_2SO_4 ou HCl).

7.8 Fósforo Assimilável

A determinação do teor de fósforo assimilável foi efetuada pelo manual de métodos de análises de solo da Embrapa, 1997. É medida pela formação de complexo fósforo - molíbdico de cor azul obtido após redução do molibdato com ácido ascórbico e determinação por espectrometria de absorção molecular.

7.9 Fluorescência de raios – X (FRX)

Para a determinação dos elementos químicos foi usado o método do pó descrito no manual de instruções do aparelho de raios X Rigaku Mini II. Sendo que foi pesado cerca de 1,0 g de amostra pulverizada e distribuída aleatoriamente em um filme Mylar© de baixa absorção, para interferir na leitura dos elementos e levado ao equipamento programado para uma leitura de Flúor a Urânio.

7.10 Análise microestrutural utilizando micrografia de varredura eletrônica (MEV)

A composição química foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e pela técnica de difração de elétrons retroespelhados (EBSD - *electrons back scatter difraction*). As análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips XL 30 do LACAM - Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

7.10.1 Preparação dos corpos de prova

Fragmentos das algas calcárias com 3 mm de altura montados no suporte para MEV sobre fita condutora de carbono. A análise elementar qualitativa foi realizada a 10 kV e a distância de trabalho de 15 mm.

7.11 Determinação de espectroscopia no infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho, na faixa de números de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} foram obtidos em espectrofotômetro, FTLA 2000-12, ABB-BOMEN, à temperatura ambiente, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

As amostras foram pesadas na quantidade de 1,0 grama do material *in natura* e compactadas em KBr para formação de pastilha e realizadas as leituras para coleta dos espectros.

7.12 Metodologia Estatística

Primeiramente foram feitas as correlações 2 a 2 das variáveis das planilhas ‘FRX’ e ‘METAIS’. Nessas duas planilhas, foi correlacionado cada elemento químico com a profundidade, gerando valores que variam de -1 a 1. Posteriormente foram geradas duas matrizes de correlação entre os elementos químicos, correspondente a cada planilha.

E para concluir a análise estatística foi construído um cluster, resultantes da Análise de Agrupamento, dos elementos químicos para cada planilha. Para chegar a um melhor agrupamento foi preciso testar várias formas de agrupamentos, variando a distância e o método de agrupamento para cada situação.

Uma breve explicação teórica de cada aplicação será abordada na próxima seção. Os dados foram analisados conjuntamente nos softwares *SPSS 20* e *R 2.14.1*, contando também com o auxílio do *Microsoft Office Excel*.

7.12.1 Explicação Teórica

7.12.2 Correlação Linear

Em pesquisas, frequentemente, procura-se verificar se existe relação entre duas ou mais variáveis, isto é, saber se as alterações sofridas por uma das variáveis são acompanhadas por alterações nas outras. O termo correlação significa relação em dois sentidos (co + relação), e é usado em estatística para designar a força que mantém unidos dois conjuntos de valores. A verificação da existência e do grau de relação entre as variáveis é o objeto de estudo da correlação.

Os pares de valores das duas variáveis poderão ser colocados num diagrama cartesiano chamado “diagrama de dispersão”. A vantagem de

construir um diagrama de dispersão está em que, muitas vezes sua simples observação já dá uma boa ideia de como as duas variáveis se relacionam.

O coeficiente de correlação linear r_{XY} é um número que varia no intervalo de (–1, 1) e sua interpretação dependerá do valor numérico e do sinal, como segue:

$r_{XY} = -1 \rightarrow$ Correlação perfeita negativa

$-1 < r_{XY} < 0 \rightarrow$ Correlação negativa

$r_{XY} = 0 \rightarrow$ Correlação nula

$0 < r_{XY} < 1 \rightarrow$ Correlação positiva

$r_{XY} = 1 \rightarrow$ Correlação perfeita positiva

$0{,}2 < r_{XY} < 0{,}4 \rightarrow$ Correlação fraca*

$0{,}4 < r_{XY} < 0{,}7 \rightarrow$ Correlação moderada*

$0{,}7 < r_{XY} < 0{,}9 \rightarrow$ Correlação forte*

*Possui os mesmos significados dos valores negativos

7.12.3 Coeficiente de correlação de Spearman

O coeficiente de correlação de Spearman, chamado assim devido a Charles Spearman e normalmente denominado pela letra grega ρ (rho), é uma medida de correlação não paramétrica, isto é, ele avalia uma função monótona arbitrária que pode ser a descrição da relação entre duas variáveis, sem fazer nenhuma suposição sobre a distribuição de frequências das variáveis. Ao contrário do coeficiente de correlação de Pearson, não requer à suposição que a relação entre as variáveis é linear, nem requer que as variáveis sejam medidas em intervalo de classe.

7.12.4 Testes de hipóteses

O coeficiente de correlação r_{XY} é apenas uma estimativa do coeficiente de correlação populacional ρ_{XY}. Muitas vezes os pontos da amostra podem apresentar uma correlação e, no entanto a população não. Neste caso, há um problema de inferência, pois $r_{XY} \neq 0$ não é garantia de que $\rho_{XY} \neq 0$.

Para analisar isto, deve-se aplicar um teste de hipóteses para verificar se o valor de r_{XY} é coerente com o tamanho da amostra n, a um nível de significância α, que realmente existe correlação linear entre as variáveis. A hipótese nula a ser testada é:

$$\begin{cases} H_0: r_{XY} = 0 \text{ (não existe correlação entre as variáveis)} \\ H_0: r_{XY} \neq 0 \text{ (existe correlação entre as variáveis)} \end{cases}$$

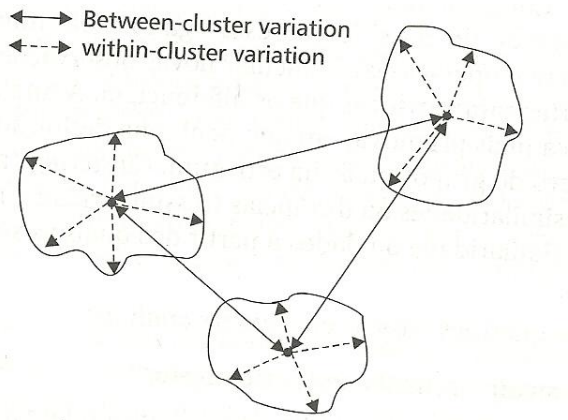
Se $\alpha > valor - p$, então a hipótese H_0 deverá ser rejeitada.

7.13 Análise de Conglomerados (*Cluster*)

7.13.1 Conceito geral

A Análise de Conglomerados, Análise de Cluster, ou simplesmente *Cluster,* é uma das técnicas de análise multivariada cujo propósito primário é reunir objetos, baseando-se nas características dos mesmos. Ela classifica objetos segundo aquilo que cada elemento tem de similar em relação a outros pertencentes a determinado grupo, considerando um critério de seleção predeterminado. O grupo resultante dessa classificação deve então exibir um alto grau de homogeneidade interna (*within-cluster*) e alta heterogeneidade externa (*between-cluster*).

Figura 13 – Agrupamentos com alta homogeneidade interna e alta heterogeneidade externa.



A Análise de Conglomerados pode ser caracterizada como descritiva e não inferencial. Essa técnica não tem base estatística a partir da qual se possam formular inferências sobre uma população com base em uma amostra, e é usada principalmente como técnica exploratória. As soluções não são únicas, porque os membros de qualquer número de soluções dependem dos critérios adotados; muitas soluções diferentes podem ser obtidas variando-se um ou mais critérios. Além disso, a Análise de Conglomerados sempre cria grupos independentemente da verdadeira existência de qualquer estrutura de dados.

7.13.2 Objetivos

Como visto, a técnica serve para dividir um conjunto de objetos em dois ou mais grupos, baseando-se na similaridade existentes entre eles, para um dado conjunto qualquer de características. Formando-se os grupos homogêneos, o pesquisador pode atingir qualquer um dos seguintes objetivos:

- **Descrição taxonômica:** o uso mais tradicional tem sido para propósitos exploratórios e formação de uma taxonomia – uma classificação de objetos com base empírica. Apesar de ser vista principalmente como uma técnica exploratória, ela pode ser usada

para propósitos confirmatórios. Se uma determinada estrutura pode ser previamente definida para certo conjunto de objetos, o resultado da Análise de Conglomerados pode ser utilizado para fins de comparação e validação daquela estrutura inicial.

- **Simplificação de dados:** em decorrência dessa vocação taxonômica, a técnica pode permitir uma perspectiva simplificada das observações. Com uma estrutura definida, as observações podem ser agrupadas para análises adicionais. Assim, apesar de todas as observações serem vistas de uma forma única, elas podem ser vistas também como membros de um grupo e perfiladas segundo suas características gerais.
- **Identificação das relações:** com os resultados da Análise de Conglomerados, o pesquisador obtém uma imagem dos relacionamentos existentes entre as observações, que provavelmente não seria possível obter com a análise das observações individuais, no que muitas vezes revela relações ou similaridades e diferenças antes não identificadas.

7.13.3 Delineamento da pesquisa

Com os objetivos definidos e as variáveis selecionadas, as análises tratam de três questões antes de iniciar o processo:

(1) Existem *outliers* e, caso afirmativo, devem eles ser excluídos?

(2) Como deve ser a medida a similaridade entre os objetos?

(3) Os dados devem ser padronizados?

A. Outliers

Os outliers podem representar observações que podem ser chamadas de verdadeiras “anomalias” e que não são representativas da população geral; ou itens de um determinado grupo, obtidos de uma má

amostragem de certa população, que levam a uma má representação dos grupos.

Em ambos os casos, os outliers distorcem a verdadeira estrutura e tornam os grupos derivados não representativos da verdadeira estrutura da população. As observações identificadas como tal devem ser avaliadas pelo grau de representatividade da população e excluídas da análise se julgadas não representativas.

B. Medidas de similaridade

O conceito de similaridade é fundamental para a Análise de Conglomerados. A similaridade entre objetos é uma medida de correspondência, ou semelhança, entre objetos a serem agrupados.

As características que definem similaridade são especificadas primeiramente. Após isso, elas são combinadas segundo uma medida de similaridade e calculadas para todos os pares de objetos. Nesse sentido, qualquer objeto pode ser comparado com outro através da medida de similaridade, onde objetos similares são reunidos dentro de um mesmo grupo.

A similaridade entre objetos pode ser mensurada de várias maneiras, mas três métodos dominam as aplicações da Análise de Conglomerados: medidas de correlação, medidas de distância e medidas de associação. Cada um desses métodos representa uma particular perspectiva de similaridade, dependendo dos objetivos e do tipo de dados.

C. Medidas de distância

As medidas de distâncias, que indicam a similaridade através da proximidade entre as observações, tendo por parâmetro as variáveis selecionadas, são as medidas de similaridade mais frequentemente empregadas. Abaixo serão mostradas algumas delas, das quais serão utilizadas na aplicação deste trabalho.

(I) Distância Euclidiana

A distância Euclidiana entre dois elementos X_l e X_k, $l \neq k$, é definida por:

$$d(X_l, X_k) = [(X_l - X_k)'(X_l - X_k)]^{1/2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{p}(X_{il} - X_{ik})^2}$$

ou seja, os dois elementos amostrais são comparados em cada variável pertencente ao vetor de observações.

(II) Distância Euclidiana Quadrada

A distância Euclidiana Quadrada entre dois elementos X_l e X_k, $l \neq k$, é definida por:

$$d(X_l, X_k) = [(X_l - X_k)'(X_l - X_k)] = \sum_{i=1}^{p}(X_{il} - X_{ik})^2$$

(III) Distância Manhattan

$$d(X_l, X_k) = \sum_{i=1}^{p}|X_{il} - X_{ik}|$$

Em muitos casos, a distância de Manhattan apresenta resultados similares ao da distância Euclidiana. Entretanto, nessa medida, o efeito de uma grande diferença entre uma das dimensões de um elemento é minimizado, já que a mesma não é elevada ao quadrado.

C. Padronizando os dados

Definida a medida de similaridade, é preciso saber se os dados devem ser padronizados antes das similaridades serem calculadas. Para responder a essa questão, o pesquisador deve considerar vários aspectos. Primeiro, a maioria das medidas de distância são totalmente sensíveis a

diferentes escalas ou magnitudes entre as variáveis. Em geral, variáveis com grandes dispersões têm maior impacto no valor final da similaridade.

7.13.4 Determinação e avaliação dos grupos

Com as variáveis selecionadas e a matriz de similaridade calculada, o processo de partição se inicia. Deve-se primeiro escolher o algoritmo usado para formar os grupos e, então, decidir o número de grupos a serem formados.

A. Algoritmos de agrupamento

A primeira questão importante a ser respondida no processo de divisão é: qual procedimento deve ser usado para colocar objetos similares dentro de grupos ou clusters? Isto é, qual o algoritmo ou conjunto de regras mais apropriado? O critério essencial de todos os algoritmos, entretanto é que eles tentem maximizar as diferenças entre os grupos em confronto com a variação dentro dos mesmos.

Os algoritmos de agrupamentos mais usados podem ser classificados em duas categorias gerais: hierárquicos e não hierárquicos. Aqui será tratado o método hierárquico.

B. Procedimentos hierárquicos de agrupamento

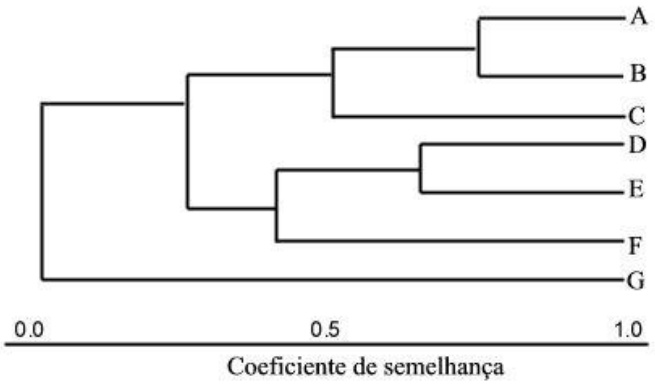
Os procedimentos hierárquicos envolvem a construção de uma hierarquia semelhante a uma árvore. Existem basicamente dois tipos de procedimentos hierárquicos de agrupamento: aglomerativos e divisivos.

Nos métodos aglomerativos, cada objeto forma um grupo próprio. Nos passos seguintes, dois grupos são combinados para formar um novo grupo agregado, reduzindo, assim o número de grupos em uma unidade a cada passo. Em alguns casos, um terceiro objeto se junta aos primeiros dois para formar um grupo. Em outros, dois grupos de objetos formados anteriormente

podem se juntar para formar um novo grupo. Eventualmente, todos os indivíduos são agrupados dentro de um grande grupo.

Uma importante característica dos procedimentos hierárquicos é que os resultados de um estágio anterior são sempre incluídos dentro dos resultados dos estágios seguintes, de forma similar a uma árvore. Devido aos grupos serem formados somente pela união de grupos já existentes, qualquer membro de um grupo pode seguir o curso de seus outros membros em uma linha contínua até o seu início, na qualidade de uma observação individual. A representação desse processo é feita através de um dendograma ou gráfico em forma de árvore (Figura 14).

Figura 14 – Dendograma.



Os cinco algoritmos aglomerativos mais populares usados para desenvolver agrupamentos são*: single linkage; complete linkage; average linkage; Ward's method; e centroid method*. Esses algoritmos diferem na maneira através da qual a distância entre os grupos é computada. Abaixo está uma breve descrição de cada.

(I) Single linkage

O procedimento é baseado na distância mínima. Ele encontra os dois objetos separados pela menor distância e os coloca no primeiro grupo. Então, a próxima menor distância é encontrada e o terceiro objeto é reunido

com os dois primeiros para formar um grupo ou um novo grupo de dois membros é formado. O processo continua até que todos os objetos estejam em um grupo. Esse procedimento é também chamado de abordagem do vizinho mais próximo.

A distância entre dois grupos quaisquer é a menor distância de qualquer ponto em um grupo para qualquer ponto no outro. Dois grupos são fundidos em qualquer estágio pela menor distância individual ou maior força de ligação entre eles.

(II) Complete linkage

Este procedimento é similar ao anterior, exceto pelo fato de o critério de agrupamento ser baseado na distância máxima. Por essa razão, ele é algumas vezes referido como abordagem do vizinho mais longe ou como um método do diâmetro. A distância máxima entre indivíduos em cada grupo representa a menor (mínimo diâmetro) esfera que pode englobar todos os objetos de ambos os grupos.

Esse método é assim denominado porque todos os objetos de um grupo são ligados a qualquer outro a certa distância máxima ou por uma similaridade mínima. Pode-se dizer que a similaridade dentro do grupo é igual ao diâmetro do outro grupo. Essa técnica elimina o problema de cadeia ou corrente prolongada identificado no *Single Linkage*.

(III) Average linkage

Este método se inicia da mesma forma que os anteriores, mas o critério de agrupamento é à distância de todos os indivíduos de um grupo em relação a todos de outro. Tal técnica não depende de valores extremos, como os anteriores, e a divisão é baseada em todos os membros do grupo mais do que num par de membros extremos em particular. Esta abordagem tende a combinar grupos com menores variações internas. Ele também tende a

encurvar em direção à produção de grupos com aproximadamente a mesma variância.

(IV) Ward's method

O método baseia-se na perda de informação decorrente do agrupamento de objetos em conglomerados, medida pela soma total dos quadrados dos desvios de cada objeto em relação à média do conglomerado no qual o objeto foi inserido.

A cada estágio de agrupamento, a soma total dos quadrados dos desvios das variáveis em relação a cada objeto é minimizada. Esse procedimento tende a combinar grupos com um menor número de observações. Isso também é enviesado em direção à produção de grupos com aproximadamente o mesmo número de observações.

(V) Centroid method

Neste, a distância entre os grupos é a distância (tipicamente a Euclidiana Quadrada ou a Euclidiana Simples) entre seus centroides. Os centroides dos grupos são os valores médios das observações sobre as variáveis. Neste método, cada vez que indivíduos são agrupados, um novo centroide é calculado. Os centroides dos grupos migram quando as fusões de grupos acontecem. Em outras palavras, existe uma mudança no centroide do grupo cada vez que um novo indivíduo ou um grupo de indivíduos é adicionado a um grupo existente.

Este método é o mais popular entre os biólogos, mas podem produzir resultados desordenados e frequentemente confusos. A confusão ocorre devido às reversões, ou seja, casos em que a distância entre os centroides de um par possa ser menor do que a distância entre os centroides de outro par formado numa combinação anterior. A vantagem deste método é que ele é menos afetado por *outliers* do que outros métodos hierárquicos.

C. Avaliação dos grupos

Quando uma solução de agrupamento aceitável é identificada, deve-se examinar a estrutura fundamental representada nos grupos definidos. Particularmente examinar as variações acentuadas de tamanhos sob uma perspectiva conceitual, comparando os atuais resultados com as expectativas formadas a partir dos objetivos da pesquisa.

D. Correlação Cofenética

Uma técnica de natureza quantitativa para avaliação dos agrupamentos obtidos por meio de uma Análise de Conglomerados seria o Coeficiente de Correlação Cofenética, que é o coeficiente de correlação entre os correspondentes elementos da matriz de dissimilaridade original e a matriz produzida por uma classificação hierárquica (matriz cofenética). Quanto mais próximo de 1 for o coeficiente, melhor será a representação.

Essa matriz é obtida a partir das distâncias constantes do dendograma, segundo as quais os grupos e indivíduos foram agrupados.

Dada uma matriz de distâncias entre objetos S e sua correspondente matriz cofenética C, o Coeficiente é calculado da seguinte forma:

$$cc = (s_c \div \bar{c}) \div (s_s \div \bar{s})$$

onde:

s_s= desvio-padrão das distâncias de S;

s_c= desvio-padrão das distâncias de C;

$\bar{s}$ = média das distâncias de S;

$\bar{c}$ = média das distâncias de C.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados aqui apresentados incluem análises de fluorescência de raios-X (FRX), difratometria de raios-X (DRX), Infravermelho (IV), teor de carbonato de cálcio, micrografia eletrônica de varredura (MEV), determinação de composição isotópica e análises de elementos químicos para as algas calcarias.

8.1 Determinação de óxidos por Fluorescência de Raios X (FRX).

Dentre as 11 amostras analisadas pela FRX, 9 (nove) são amostras de *Lithothamnium sp* e 2 (duas) amostras de *Halimeda sp.* As concentrações médias de óxidos formados nestas espécies seguiram a seguinte ordem:

Majoritários *(Lithothamnium sp e Halimeda sp):* 85,02% e 85,47% CaO

Minoritários (*Lithothamnium sp):* 6,36% SrO > 3,73% SiO_2 > 1,14% Fe_2O_3, 0,66% SO_3 > 0,53% Al_2O_3 > 0,46% K_2O > 0,18% P_2O_5.

Minoritários (*Halimeda sp*): 7,33% SrO > 3,78% SiO_2 > 0,61% Fe_2O_3 > 0,60% SO_3 > 0,33% Al_2O_3 > 0,46% K_2O > 0,18% P_2O_5.

Na tabela 4 temos os valores da composição química elementar determinada pela FRX e foi observado que o teor de óxido de cálcio (CaO) para as amostras está dentro da composição mineralógica determinada por DRX.

Tabela 4 - Composição química obtida por Fluorescência de raios X (FRX) e teores dos elementos expressos em % (massa/massa).

	amostras analisadas											
Espécies Químicas	53 (litho)	54 (hali)	61 (hali)	6 (litho)	66 (litho)	36 (litho)	35 (litho)	17 (litho)	24 (litho)	25 (litho)	42 (litho)	teor médio
TiO_2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,86	< LD	< LD	< LD	< LD	0,86
MoO_3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,46	< LD	< LD	0,46
Br	< LD	0,14	< LD	< LD	< LD	0,18	0,26	0,32	0,51	0,18	< LD	0,27±0,17
AgO_2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	3,23	< LD	3,23
CaO	89,87	82,60	88,39	87,05	82,20	84,96	85,58	84,14	84,53	82,17	84,74	85,11±2,50
SrO	6,67	8,77	5,91	7,08	9,69	5,06	4,31	7,68	5,17	6,59	4,99	6,54±1,68
Cl	1,06	1,53	0,77	1,04	0,85	1,20	1,20	1,20	1,76	1,11	1,20	1,17±0,28
SiO_2	0,99	5,05	2,53	3,36	4,58	3,38	4,18	5,22	3,44	4,13	4,33	3,74±1,21
SO_3	0,46	0,66	0,56	0,50	0,63	0,64	0,75	0,85	0,79	0,62	0,76	0,66±0,12
Al_2O_3	0,30	0,30	0,36	0,26	0,39	1,01	0,66	< LD	0,89	0,45	0,84	0,57±0,31
K_2O	0,23	0,45	0,43	0,19	0,56	0,59	0,61	0,32	0,49	0,69	0,48	0,46±0,16
P_2O_5	0,21	0,17	0,20	0,20	< LD	0,23	0,17	0,27	0,25	0,16	0,20	0,20±0,07
Fe_2O_3	0,20	0,37	0,86	0,33	0,74	2,76	1,42	< LD	1,71	0,67	2,45	1,15±0,92
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: O autor.

LD= Limite de detecção (5mg/L);

litho= *Lithothamnium sp*.; hali= *Halimeda sp*.

Nas amostras de *Lithothamnium sp e Halimeda sp* os teores de CaO e outros óxidos de maior relevância, em percentagem, são praticamente iguais não havendo grande diferenças entres as espécies.

Segundo Nascimento (2009), a concentração média de óxidos (15% SiO_2, 1,0% Al_2O_3, 0,3% Fe_2O_3, 0,7% K_2O, 0,3% P_2O_5) nas amostras de *Lithothamnium sp* é bem mais alta que o teor de máximo publicado na lista de características físicas e químicas e microbiológicas, pela J.R. Farias fertilizantes.

Os teores de CaO e outros óxidos de maior relevância, em percentagem, nas amostras de *Lithothamnium sp e Halimeda sp* foram praticamente iguais, não havendo grande diferença entres as espécies.

Os alimentos de origem vegetal, normalmente milho e soja, constituem a base da alimentação de aves e possuem teores de cálcio em níveis insuficientes para suprir as exigências nutricionais. Desta forma, há necessidade de fazer uma suplementação de cálcio na dieta para atender estas exigências dos animais (MUNIZ et al., 2007).

Tendo em vista o alto teor de cálcio nas espécies estudadas, o incremento destas algas aos alimentos poderia suprir as exigências nutricionais desde que comprovada à boa qualidade do produto.

Cálcio, fósforo e a vitamina D são elementos intimamente associados no metabolismo animal, muitas vezes combinados entre si, de modo que a carência de um deles na dieta limita o desempenho das aves (MACARI et al 2002). Assim, a biodisponibilidade das fontes de cálcio influencia no nível de suplementação.

No entanto, o cálcio em excesso pode agir como antagonista dificultando a absorção de alguns minerais tais como ferro, cobre, zinco, magnésio, sódio, potássio, entre outros (WALDROUP, 1996). O magnésio substitui parte do cálcio, resultando em cristais mais densos e menos solúveis, além de ser antagônico ao cálcio, podendo influenciar o mecanismo de absorção intestinal.

8.2 Determinação de difratometria de raios X (DRX).

Os difratogramas de raios X das amostras retiradas do centro algas calcárias, com os dados refinados pelo método Rietveld, demonstraram a presença de aragonita e calcita. Na tabela 5 são apresentados os parâmetros

utilizados para o refinamento da estrutura das duas fases presentes na amostra:

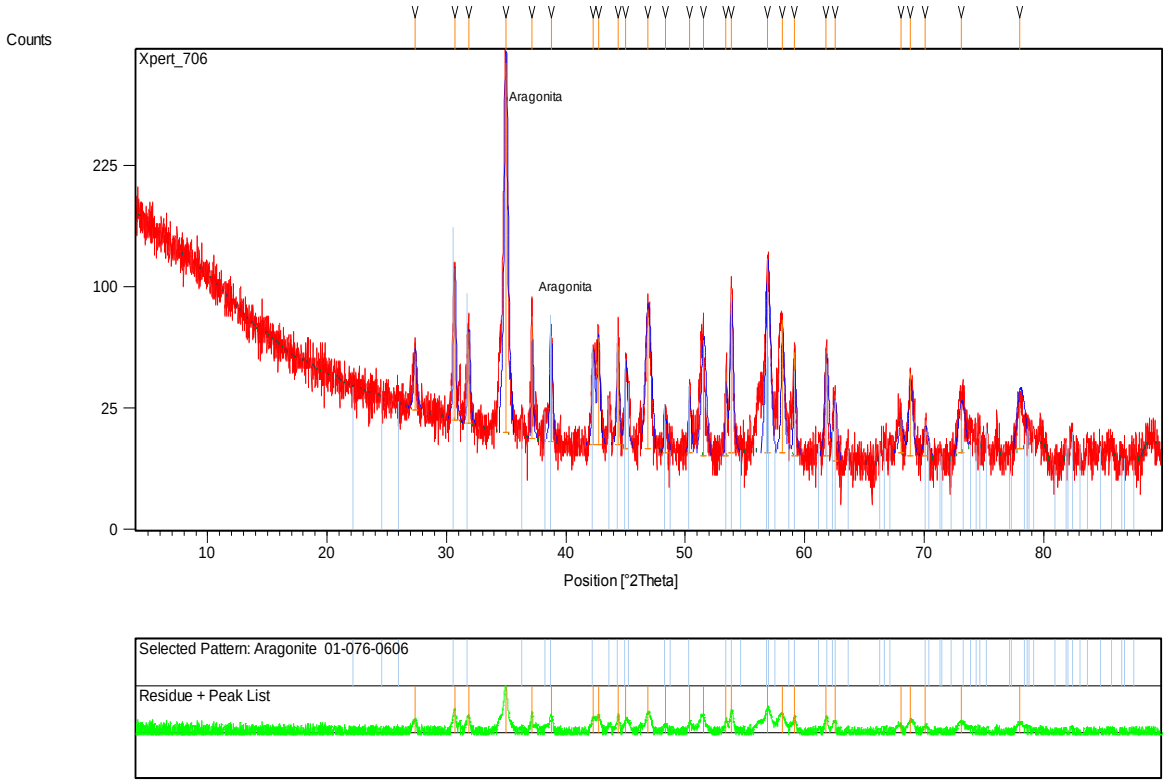
Tabela 5 - Parâmetros de refinamento Rietveld

Polimorfismo	Sistema	Espaço de grupo	Parâmetros de cela (Å)
Aragonita	ortorrômbico	Pmcn	a= 4,96 Å b= 7,97 Å c=5,74 Å α= 90° β=90° γ=90°
Calcita	romboédrica	R-3c	a= 5,02 Å b= 5,02 Å c= 16,99 Å α= β=90° e γ=120°

Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 53 mostra (Figura 15) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

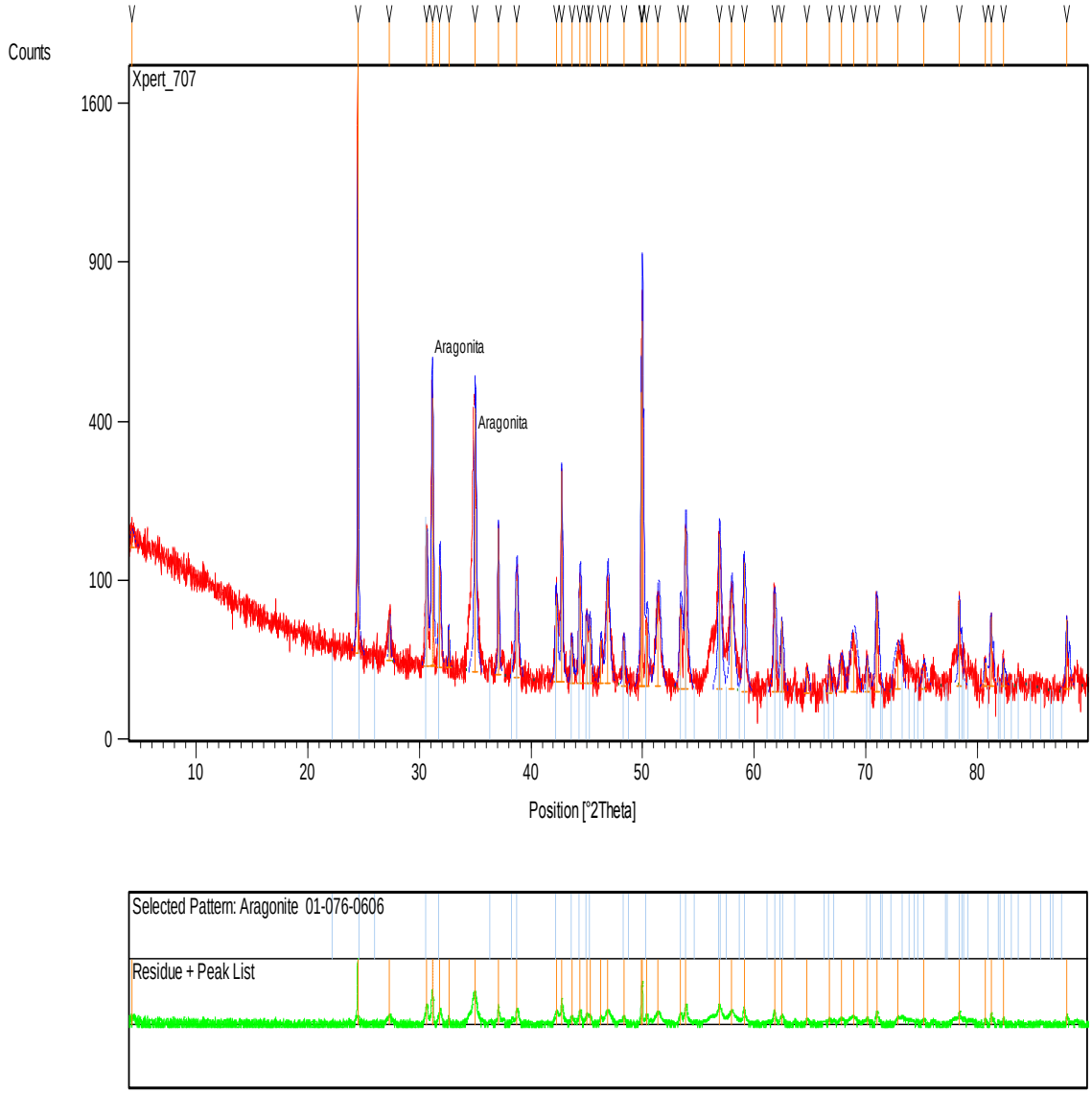
Figura 15 - Difratograma de raios x da amostra 53.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 6 mostra (Figura 16) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

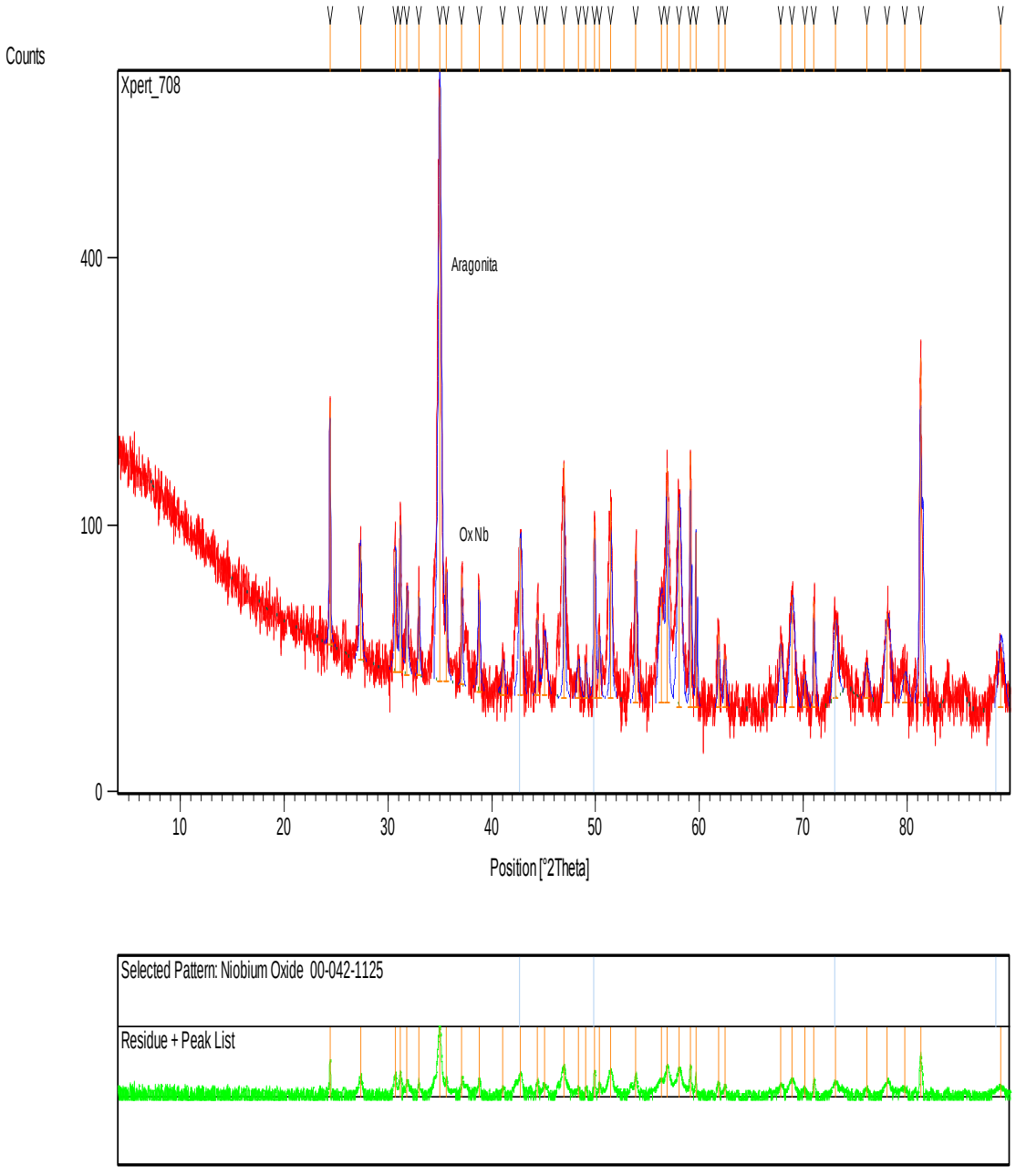
Figura 16 - Difratograma de raios x a composição da amostra 6.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 61 mostra (Figura 17) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita de sistema cristalográfico ortorrômbico; foi encontrado óxido de nióbio (Ox. Nb).

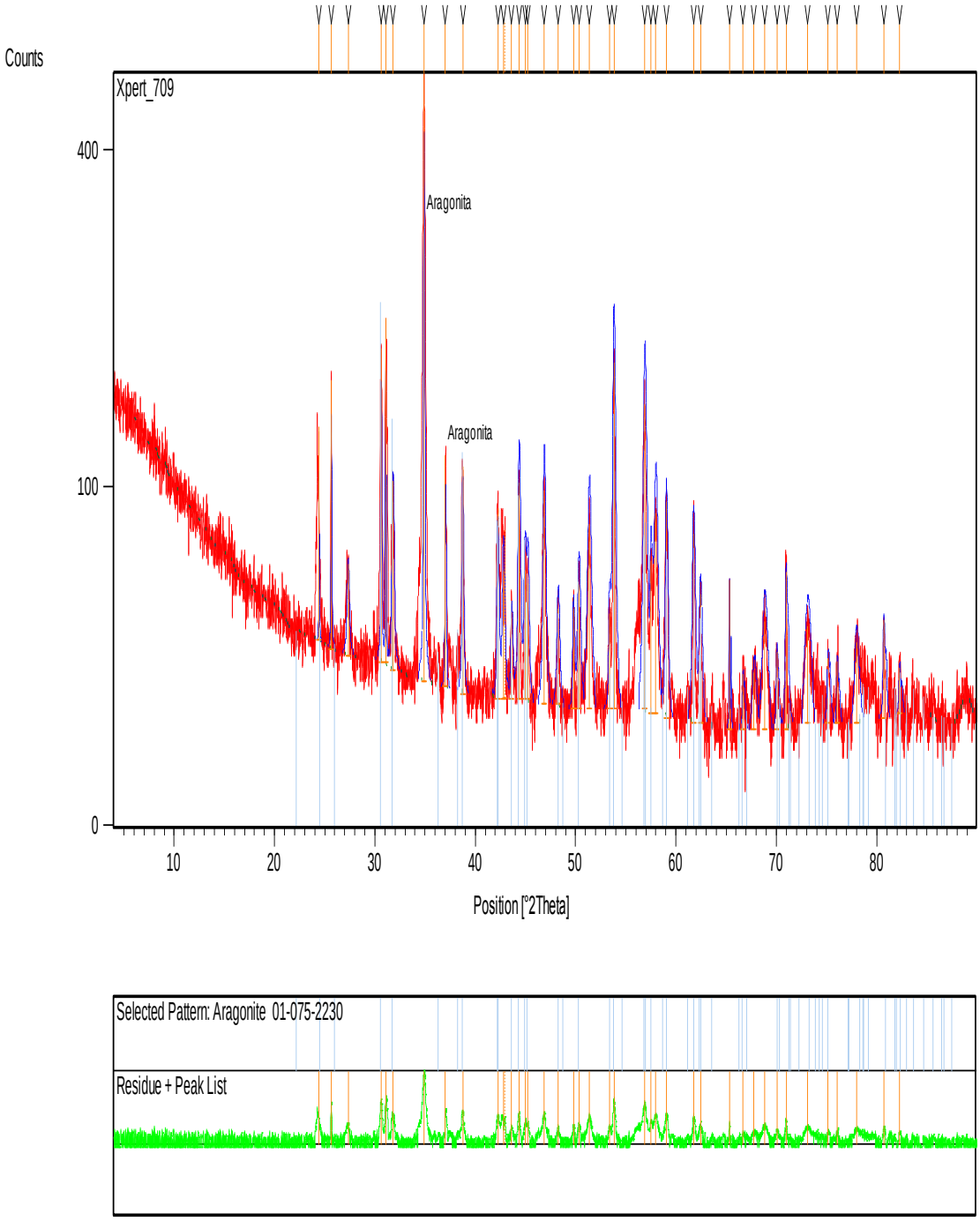
Figura 17 - Difratograma de raios x da amostra 61.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 66 mostra (Figura 18) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

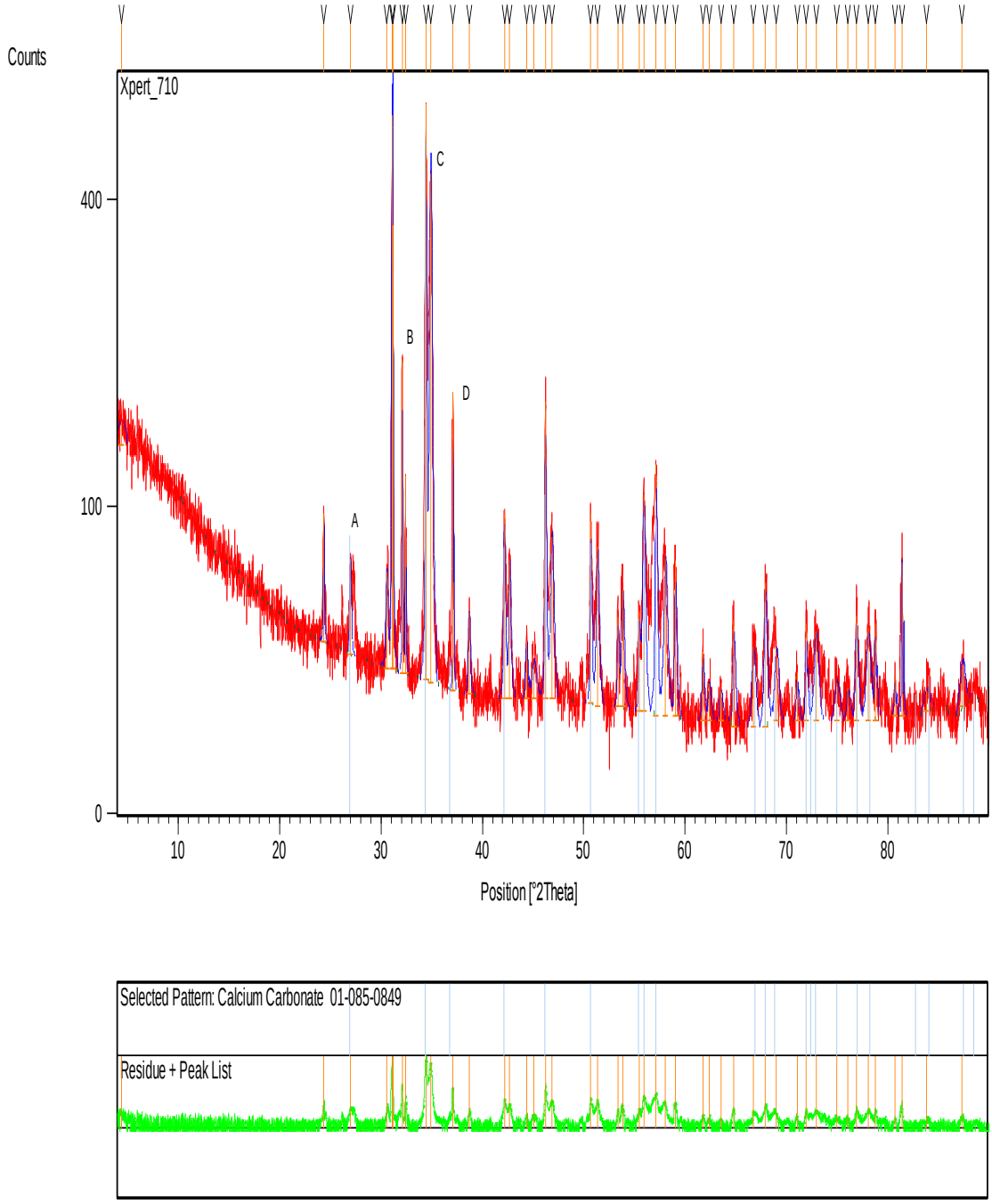
Figura 18 - Difratograma de raios x da amostra 66.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 35 mostra (Figura 19) evidencia a composição mineralógica fundamental que é calcita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico romboédrica. As estruturas A, B, C e D são respectivamente, Calcita ($CaCO_3$), Calcita ($CaCO_3$), Magnesita ($MgCO_3$) e Calcita ($CaCO_3$).

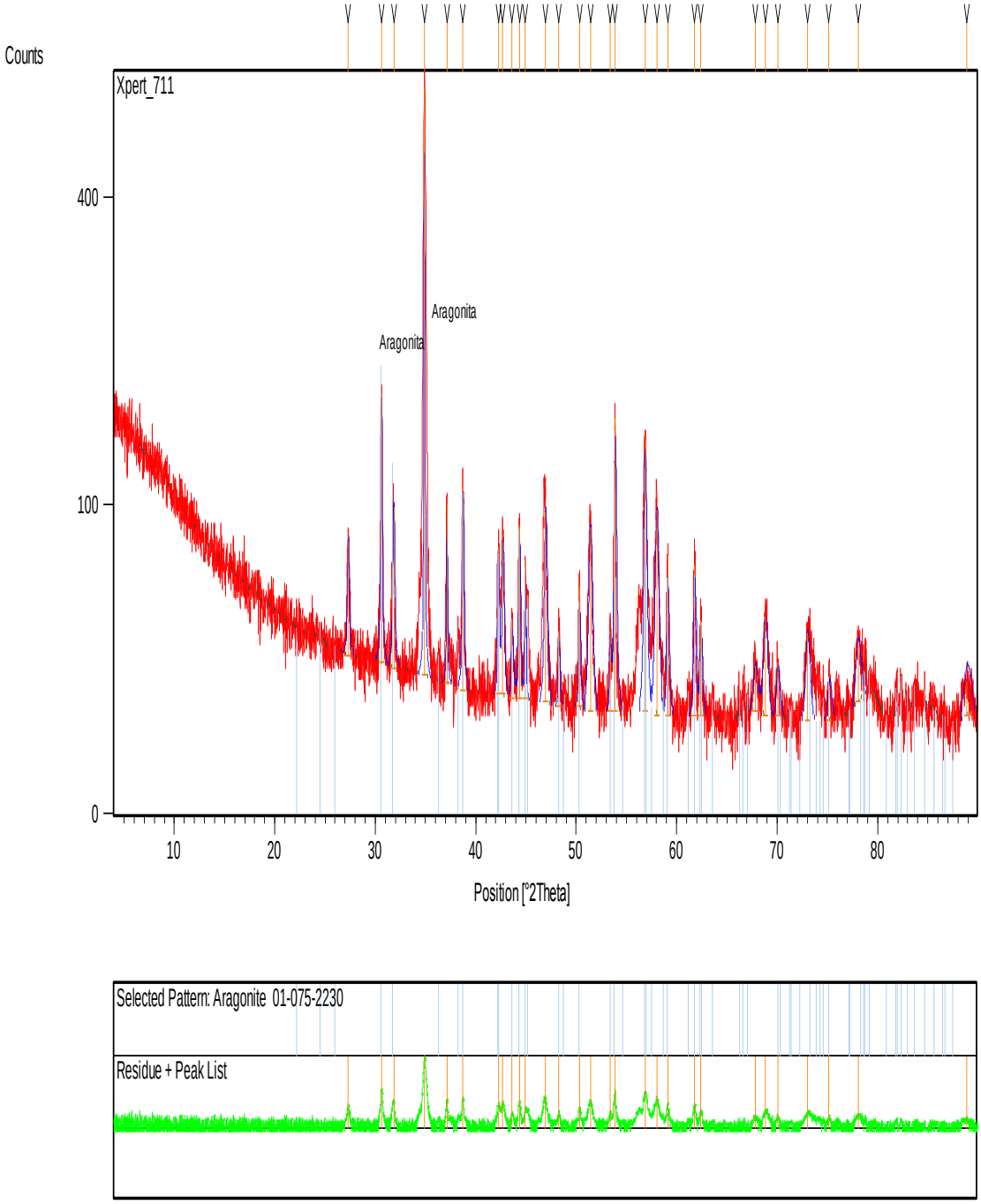
Figura 19 - Difratograma de raios x da amostra 35.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 17 mostra (Figura 20) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

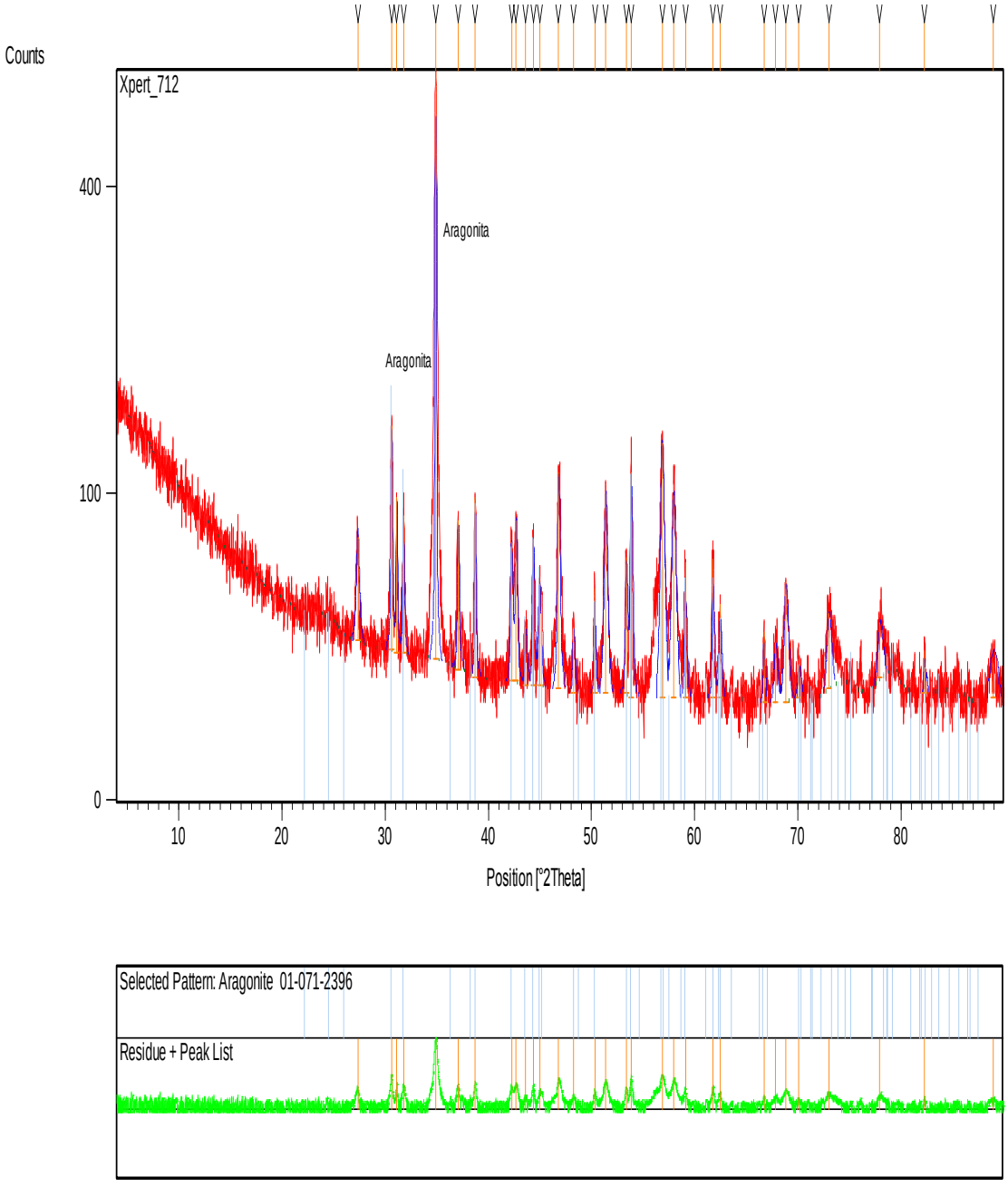
Figura 20 - Difratograma de raios x da amostra 17.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 54 mostra (Figura 21) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

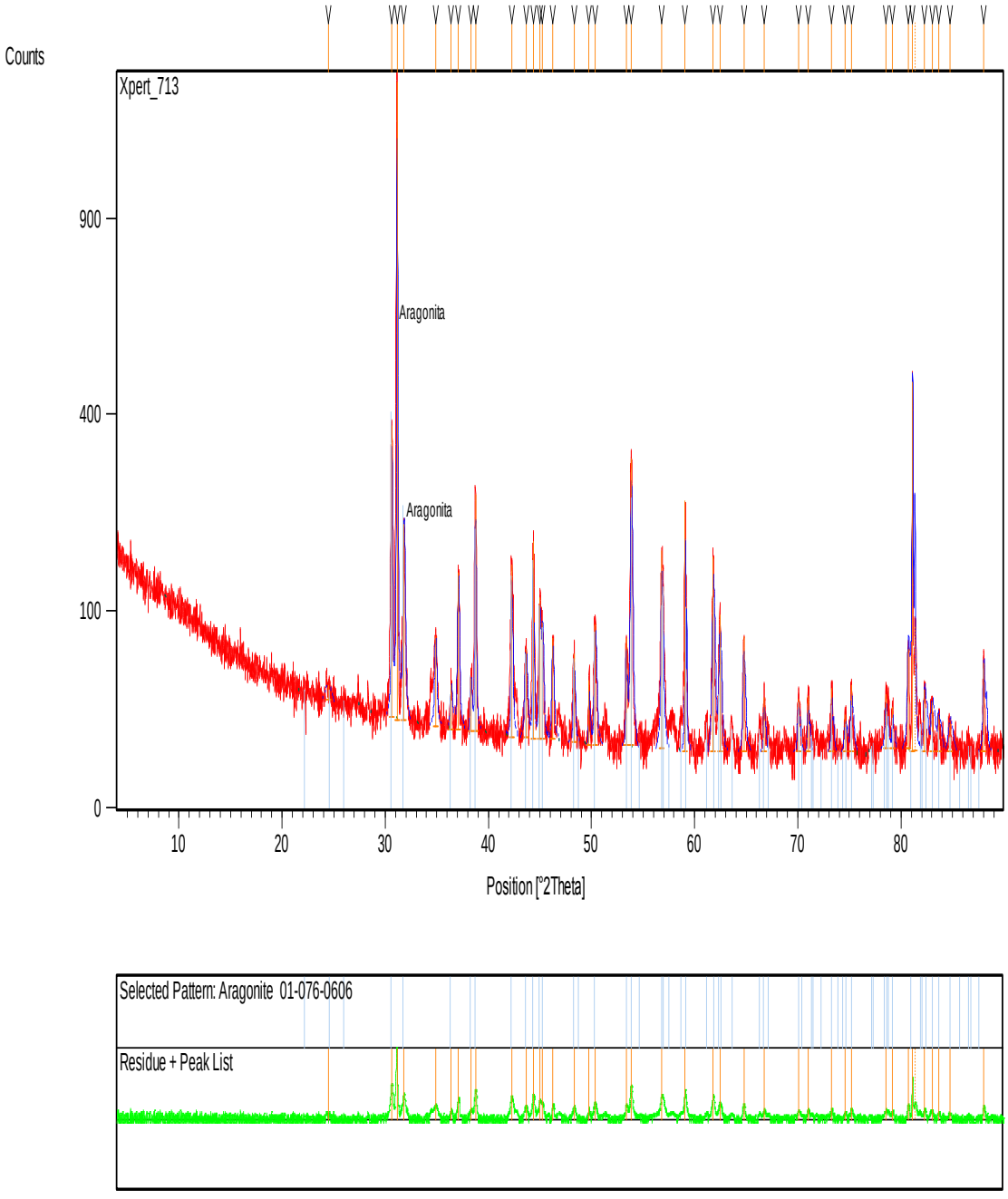
Figura 21 - Difratograma de raios x da amostra 54.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 36 mostra (Figura 22) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

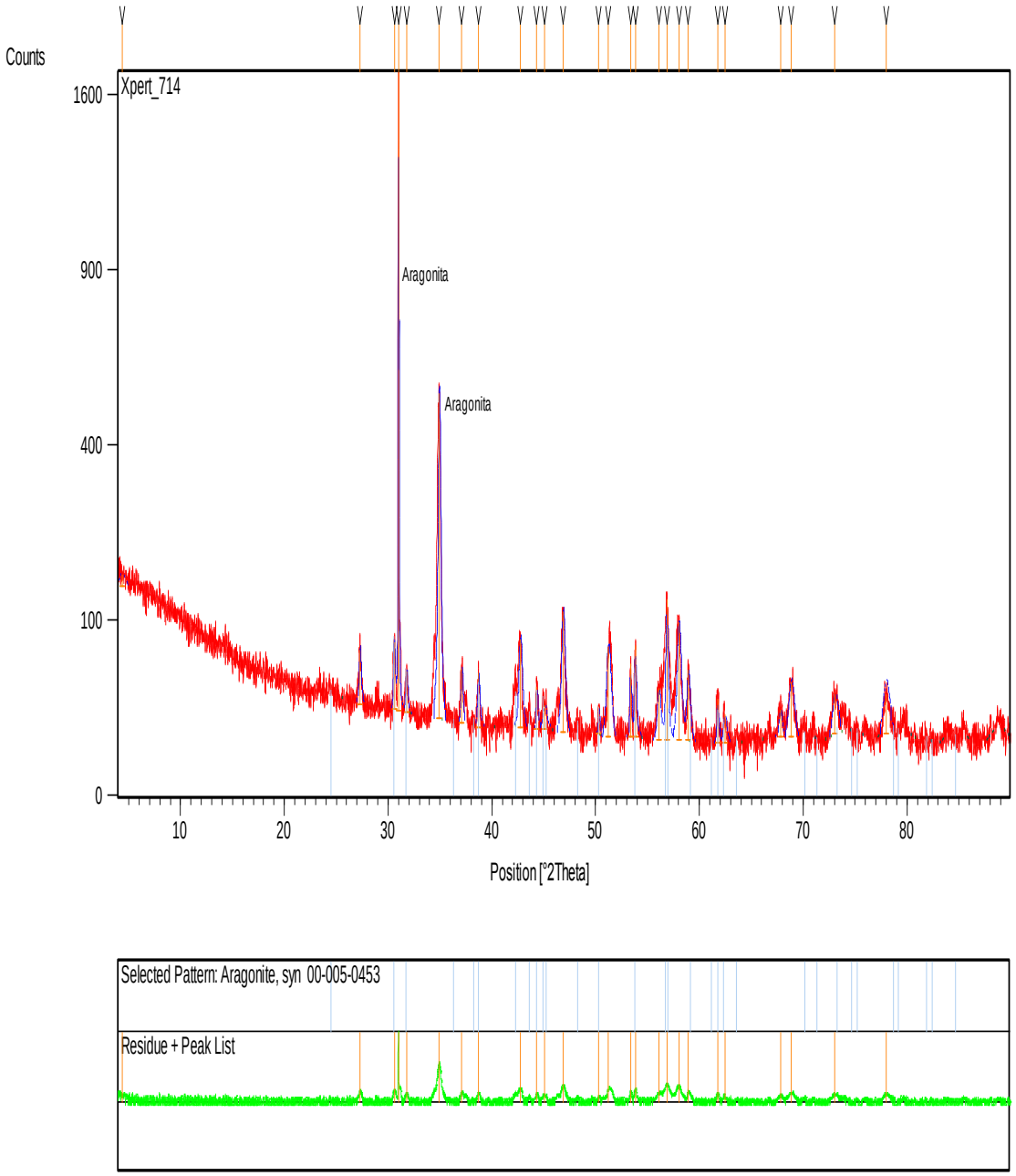
Figura 22 - Difratograma de raios x da amostra 36.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 24 mostra (Figura 23) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

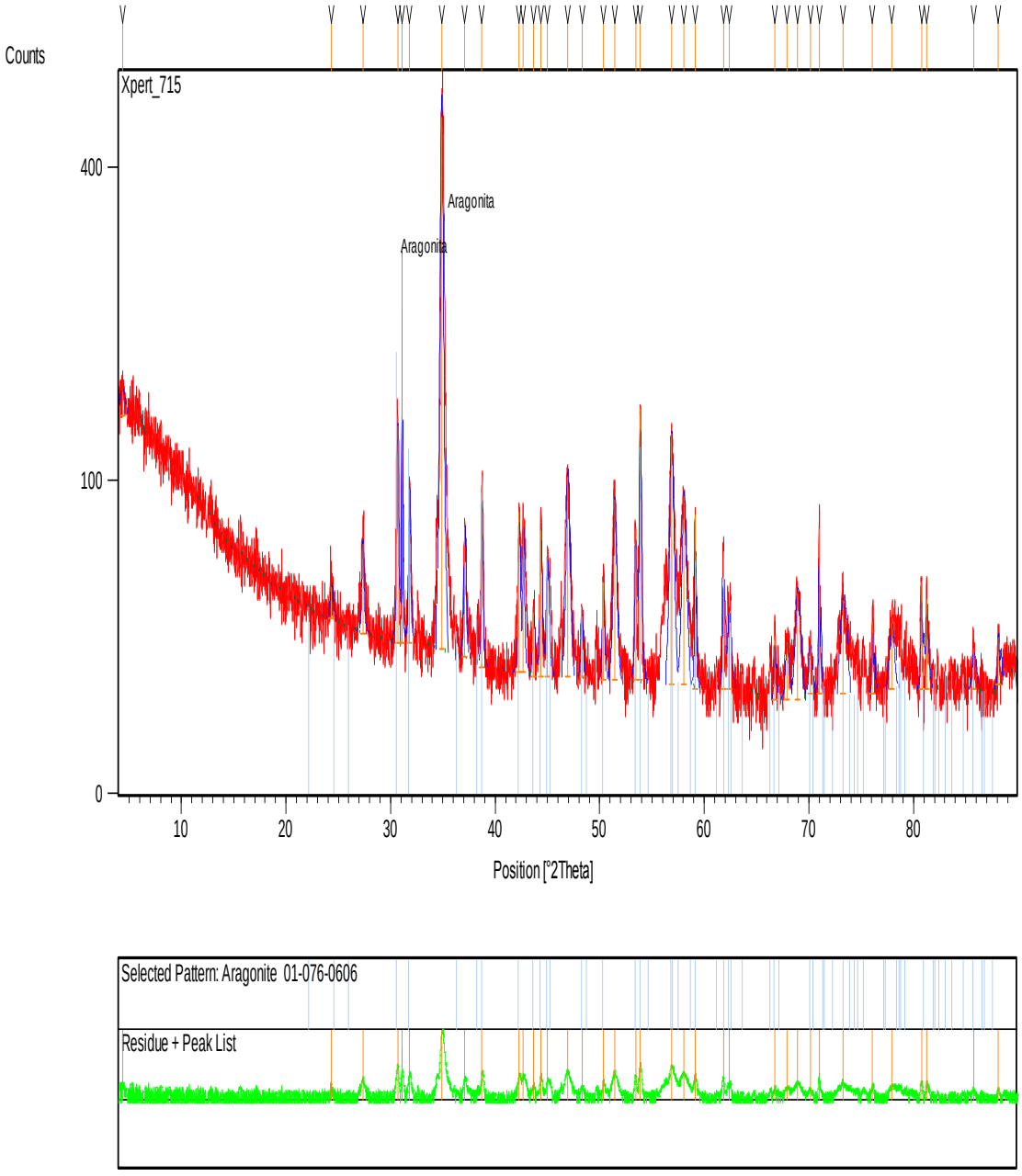
Figura 23 - Difratograma de raios x da amostra 24.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 42 mostra (Figura 24) a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

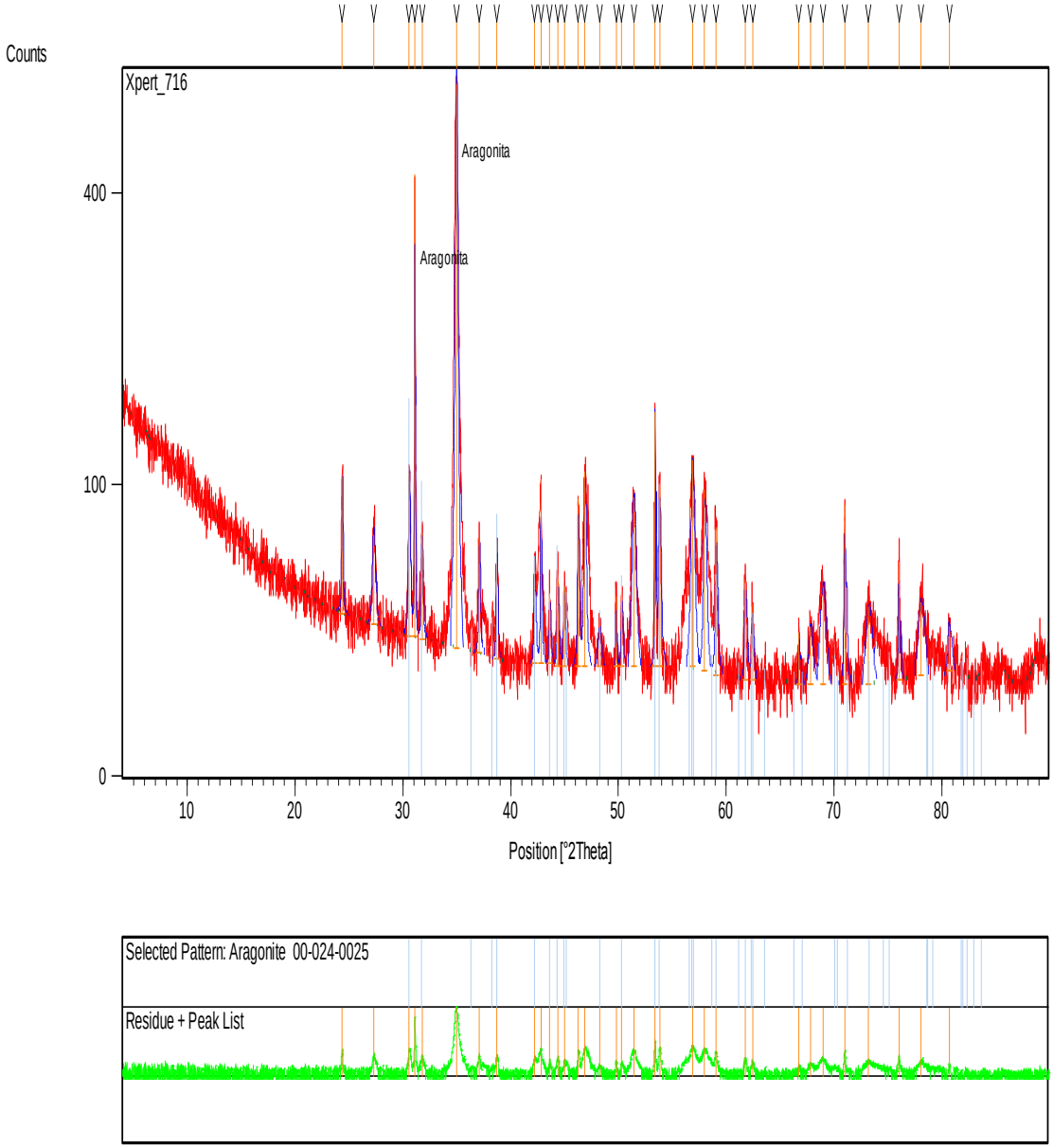
Figura 24 - Difratograma de raios x da amostra 42.



Fonte: O autor.

O difratograma da amostra 25 mostra (Figura 25) evidencia a composição mineralógica fundamental que é aragonita ($CaCO_3$) de sistema cristalográfico ortorrômbico.

Figura 25 - Difratograma de raios x da amostra 25.



Fonte: O autor.

Todos os picos foram devidamente ajustados e a estrutura final obtida após o refinamento no programa X' PERT HIGHSCORE PLUS produz bons resultados.

A análise quantitativa das fases indicou presença de 98,3% de aragonita, de 1,2% de calcita e o restante era composto de outros minerais de menor teor na sua composição. O material retirado para as análises de difratometria de Raios X foram retirados do centro das algas calcárias. Nos paramorfos de carbonato de cálcio aragonita é menos estável do que a calcita e transforma-se, usualmente, em calcita que se situa na parte externa nestes organismos de habitat marinho.

O polimorfismo é a capacidade de uma molécula cristalizar em duas ou mais formas. Polimorfos diferentes de um mesmo composto químico podem apresentar diferenças significativas de solubilidade, processabilidade e estabilidade físico-química. Tais diferenças irão alterar o comportamento biológico ou químico da molécula, dependendo de sua aplicação (SPANOS et. al, 1998).

O carbonato de cálcio é um importante biomineral com alta abundância na natureza, podendo ser amplamente encontrado em diversos organismos vivos.

Sua cristalização tem sido tema de ampla discussão, devido ao seu papel importante na biomineralização e em diversos processos industriais. Ele possui diferentes polimorfos, podendo divididos em dois grupos, os polimorfos cristalinos anidros: Calcita, Aragonita e Vaterita e os polimorfos metaestáveis: Carbonato de Cálcio amorfo (CCA), Carbonato de Cálcio monohidratado e Carbonato de Cálcio hexahidratado. Entre estas formas, CCA, é a fase menos estável (HUA TANG, et al, 2008).

As modificações polimórficas do carbonato de cálcio e os fatores que afetam a sua formação são objetos de estudo há muitos anos. É importante entender as condições de formação e estabilidade, bem como as leis das transformações de fases dos diferentes cristais desse composto químico (PERIC, 1996).

8.3 Determinação do teor de Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$)

A concentração de carbonato de cálcio das amostras é significativamente alta, variando entre 72 a 98%, com uma média de 86 ± 7%. (Tabela 6).

Tabela 6 - Teor de Carbonato de Cálcio (%) nas algas calcárias.

Amostras	Constituintes	Prof. (m)	% de $CaCO_3$
1	*Halimeda sp.*	61	84
2	*Litho. sp*	41	81
3	*Litho. sp*	70	95
4	*Litho. sp*	57	87
5	*Litho. sp*	47	79
6	*Litho. sp*	313	81
7	*Litho. sp* + *Halimeda sp.*	54	80
8	*Litho. sp* + *halimeda sp.*	59,4	74
9	*Litho. sp*	303,7	77
10	*Halimeda sp.*	120	91
11	*Halimeda sp.*	79,5	72
12	*Halimeda sp.*	138	88
13	*Litho sp.*	153	92
14	*Litho. sp* + *Halimeda sp.*	119	88
15	*Litho. sp*	119	95
16	*Litho. sp*	75	90
17	*Litho. sp*	163	74
18	*Litho. sp*	64	95
19	*Litho. sp*	127	80
20	*Halimeda sp.*	60,3	92
21	*Litho. sp*	22	94
22	*Litho. sp*	18	93
23	*Litho. sp*	10	86

Amostras	Constituintes	Prof. (m)	% de $CaCO_3$
24	*Litho. sp*	71	82
25	*Litho. sp*	71	92
26	*Halimeda sp.*	61	85
27	*Litho. sp*	16	90
28	*Litho. sp*	18	95
29	*Halimeda sp.*	17	90
30	*Litho. sp*	21,75	90
31	*Litho. sp*	18,45	91
32	*Litho. sp*	16,8	97
33	*Halimeda sp.*	18,45	97
34	*Halimeda sp.*	15,4	98
35	*Litho sp.*	17	75
36	*Litho. sp*	19	79
37	*Litho. sp*	16	83
38	*Litho. sp*	19	74
39	*Litho. sp*	17	81
40	*Litho. sp*	12	88
41	*Litho. sp*	13	87
42	*Litho. sp*	14	91
43	*Litho. sp*	20	95
44	*Litho. sp*	19,7	90
45	*Litho. sp*	10	93
46	*Litho. sp*	15,5	90
47	*Litho. sp*	28,5	92
48	*Litho. sp*	10	97
49	*Litho. sp*	15,5	89
50	*Litho. sp*	28,5	88
51	*Litho. sp*	25	81
52	*Litho. sp*	38,5	75

Amostras	Constituintes	Prof. (m)	% de $CaCO_3$
53	*Litho. sp*	38	73
54	*Litho. sp*	35	88
55	*Litho. sp*	56	94
56	*Litho. sp*	25	90
57	*Litho. sp*	17,5	80
58	*Litho. sp*	20,5	92
59	*Litho. sp.*	13	79
60	*Halimeda sp.*	18	85
61	*Halimeda sp.*	20	77
62	*Litho. sp*	16	76
63	*Litho. sp*	24	90
64	*Halimeda sp.*	19,8	78
65	*Halimeda sp.*	29,7	72
66	*Litho. sp*	16,5	82
		Média	86 ± 7%

Fonte: o autor.

Litho sp.= *lithothamnium sp*.;

A composição predominantemente biogênica dos sedimentos da plataforma externa dessa região deve-se, principalmente, a uma combinação básica de fatores tais como: o clima equatorial semi-árido, a rede fluvial esparsa e relativamente pequena e a pluviosidade relativa baixa, levando uma baixa contribuição de sedimentos terrígenos para esta área (FREIRE, 1985).

Os teores de carbonato de cálcio destes componentes *Halimeda* e *Lithothamnium* apresentaram valores ricos nesta substância ($CaCO_3$) e pobre nos outros compostos como mostrado na tabela 4 dos resultados de FRX e tem se desenvolvido pesquisas no uso deste material como corretivo em lavouras de cana de açúcar; e pode elevar a produtividade em até 50%. No que diz respeito o teor de açúcar – sacarose – presentes nestas plantas.

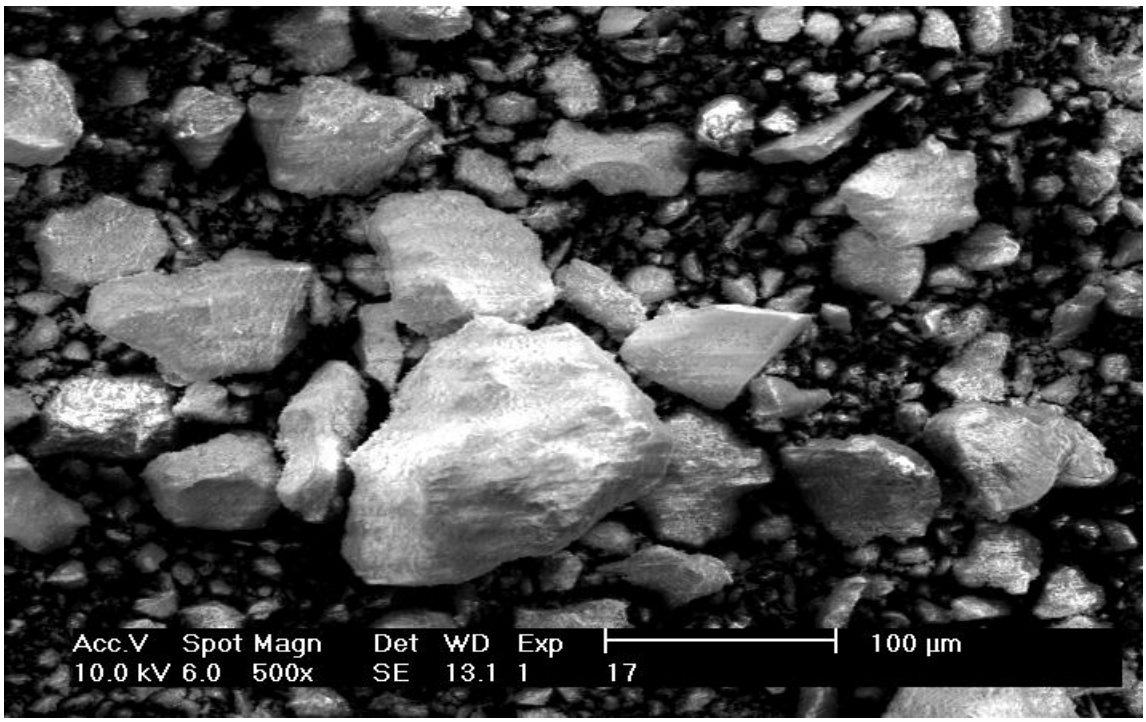
Não só em lavouras como cana de açúcar, mas de feijão, maracujá e milho as produtividades destas culturas aumentaram como pesquisa realizada pela EMBRAPA com uma metodologia chamada de arranjo produtivo local (APL).

A vantagem deste biofertilizante, segundo Melo (2006), é de seu baixo custo de processamento e não há necessidade nenhum tipo de beneficiamento industrial, sendo atóxico para o homem e mais eficientes do que produtos químicos convencionais.

8.4 Análise mineralógica do MEV

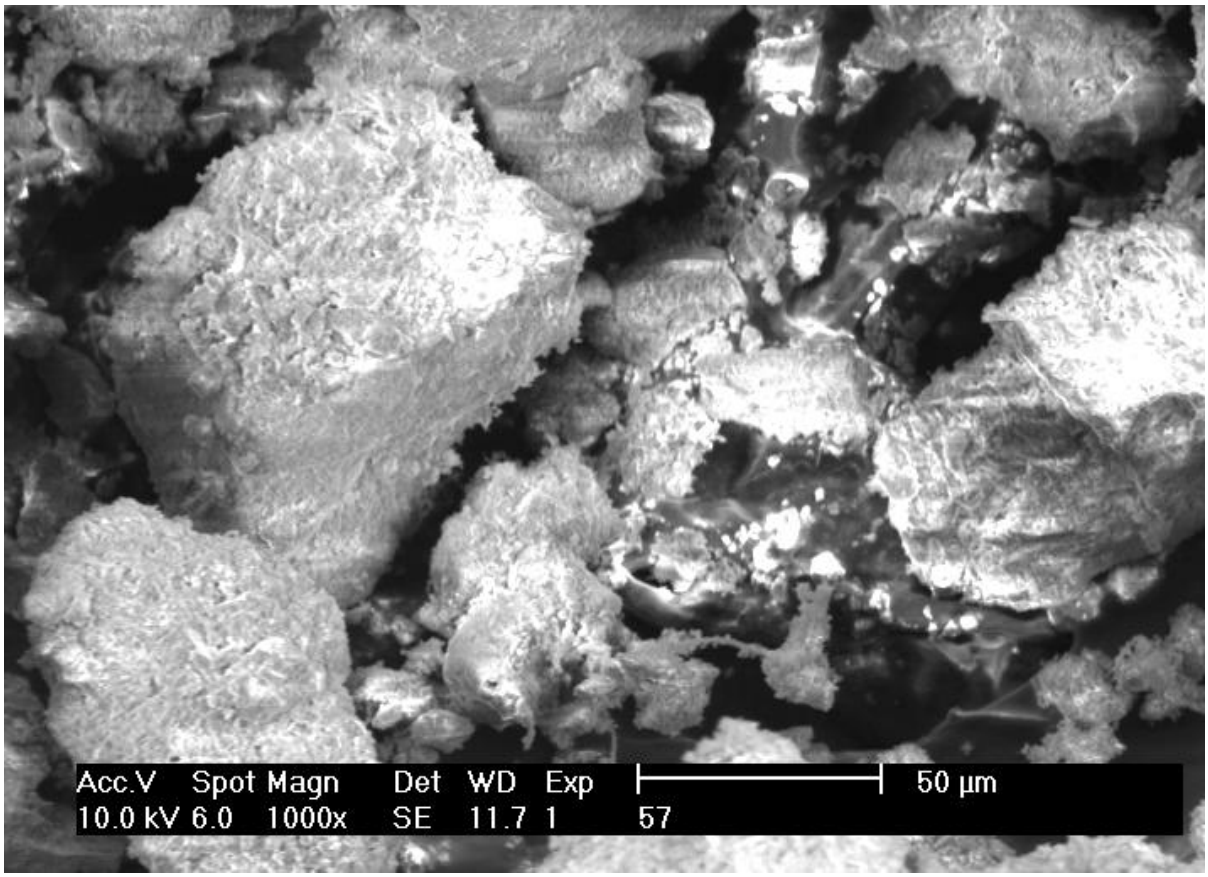
As figuras de 26 a 32 trazem a micrografia das amostras 54, 61, 66, 35, 17, 25 e 42 entre estas as algas *Lithothamnium e Halimeda.* Estas micrografias foram feitas com um aumento de 500X a 2500X vezes.

Figura 26 - Micrografia da amostra 54 *Lithothamnium sp.* Observa-se que na superfície externa fibras sugerindo material orgânico usados para a sua fixação o que indica luminescência, ou seja, material não condutor. Observa-se também com detalhes tabletes poligonais empilhados constituídos por agregados de placas de aragonita.



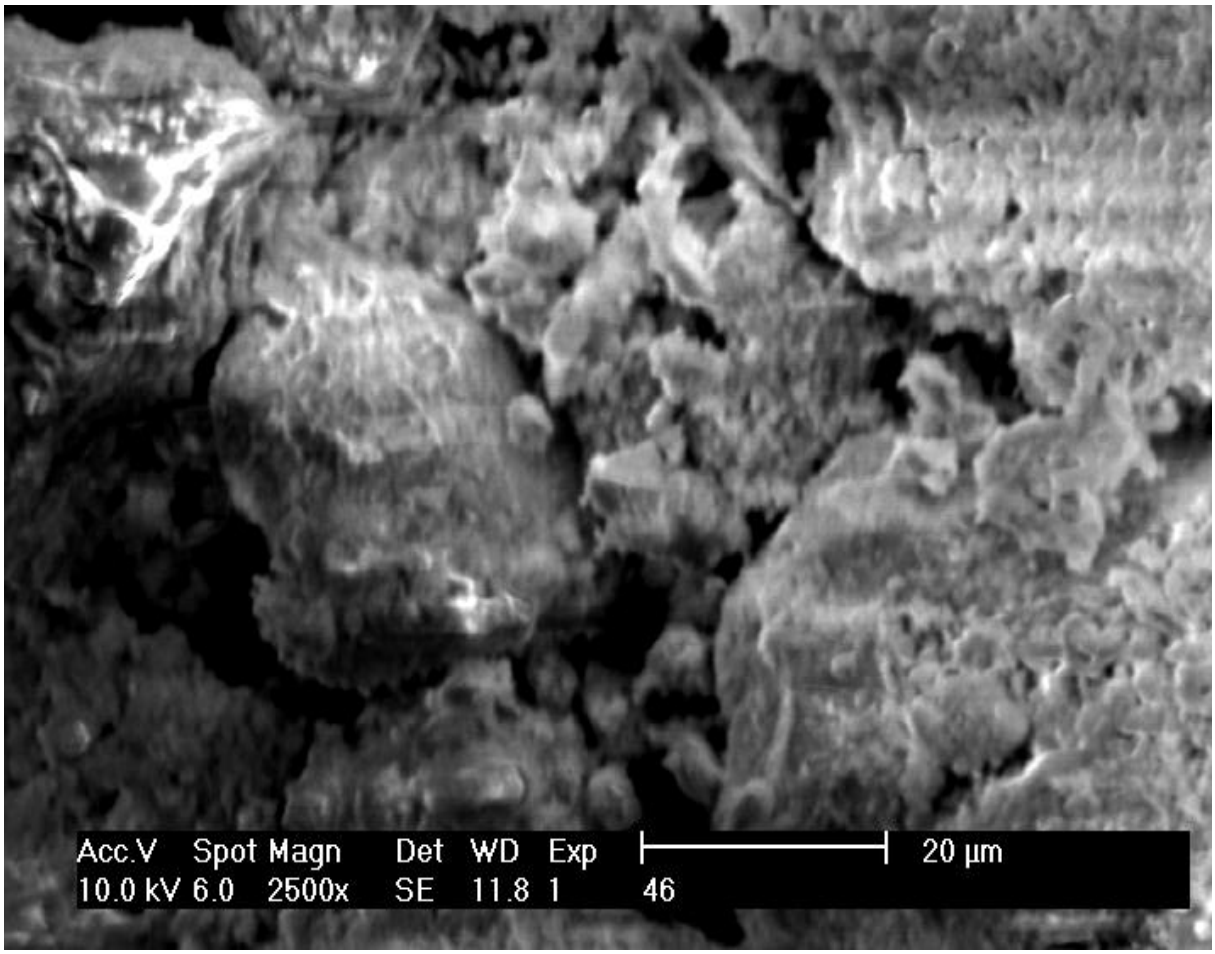
Fonte: O autor.

Figura 27 - Micrografia da amostra 61 *Halimeda sp* mostram fraturas no corpo da alga calcária exibindo camadas internas em forma de lamelas, que compõem as estruturas da calcita. Essas estruturas em camadas são resultados da biomineralização realizada por proteínas.



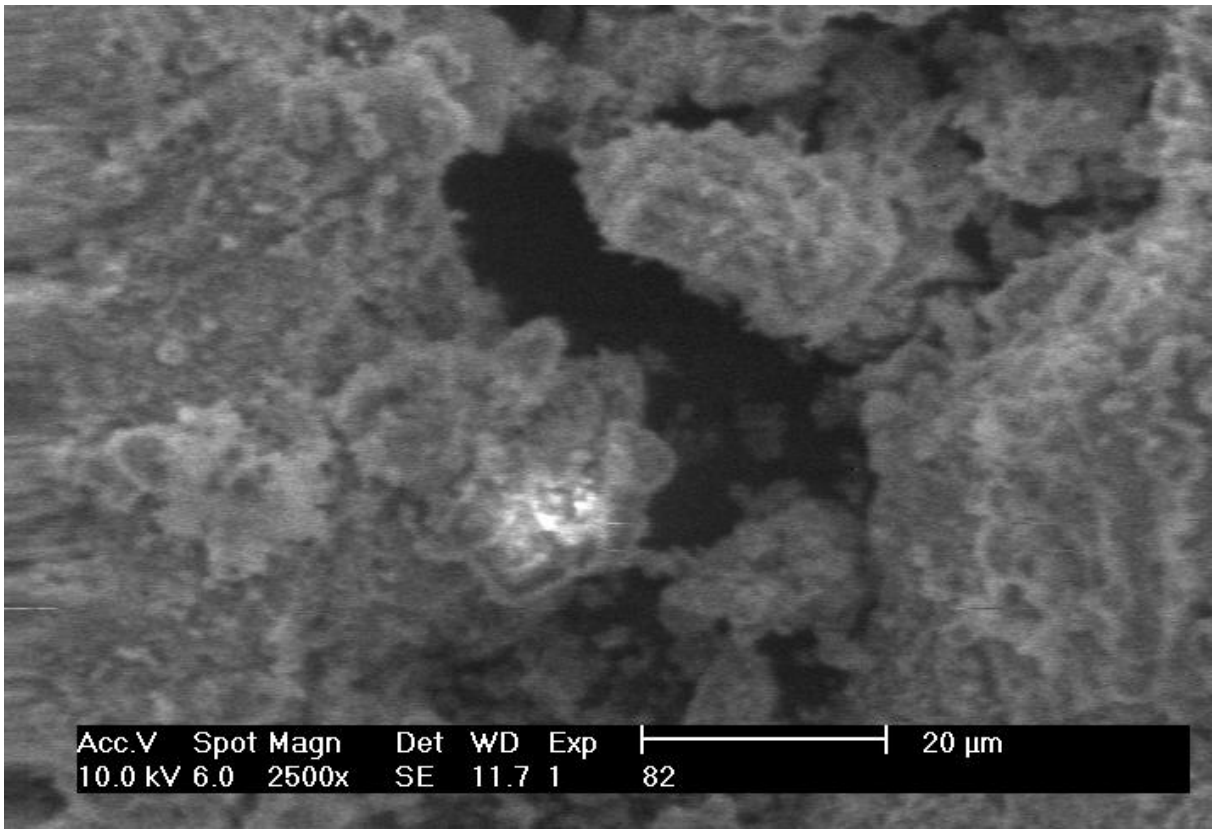
Fonte: O autor.

Figura 28 - Micrografia da amostra 66 *Lithothamnium sp.* observa-se a superfície externa da onde aparecem fibras sugerindo material orgânico usado para a sua fixação o que indica luminescência, ou seja, material não condutor e cristais poliédricos de aragonita.



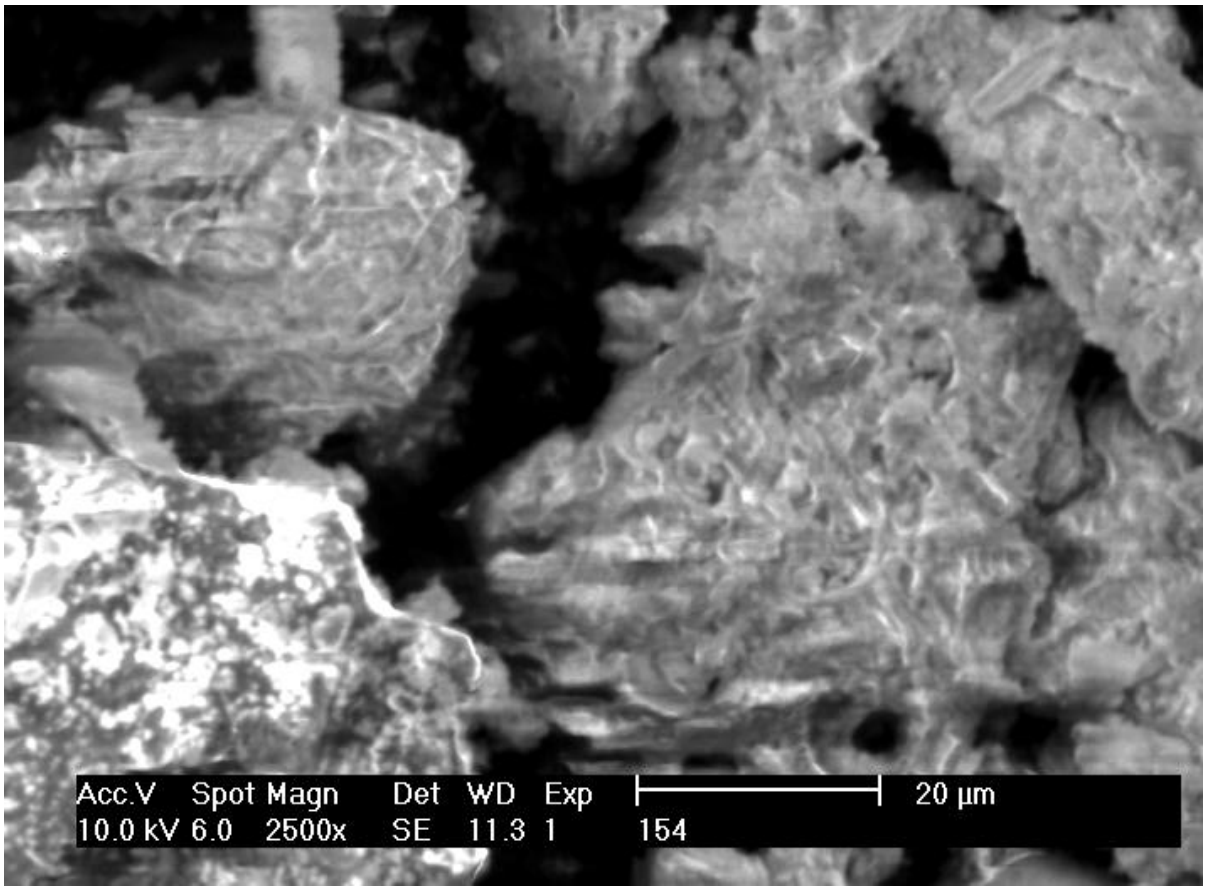
Fonte: O autor.

Figura 29 - Micrografia da amostra 35 *Lithothamnium sp.* observa-se fraturas no corpo da alga calcária exibindo camadas internas em forma de lamelas, que compõem as estruturas cristalina, basicamente calcita na forma de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Essas estruturas em camadas são resultados da biomineralização realizada por proteínas.



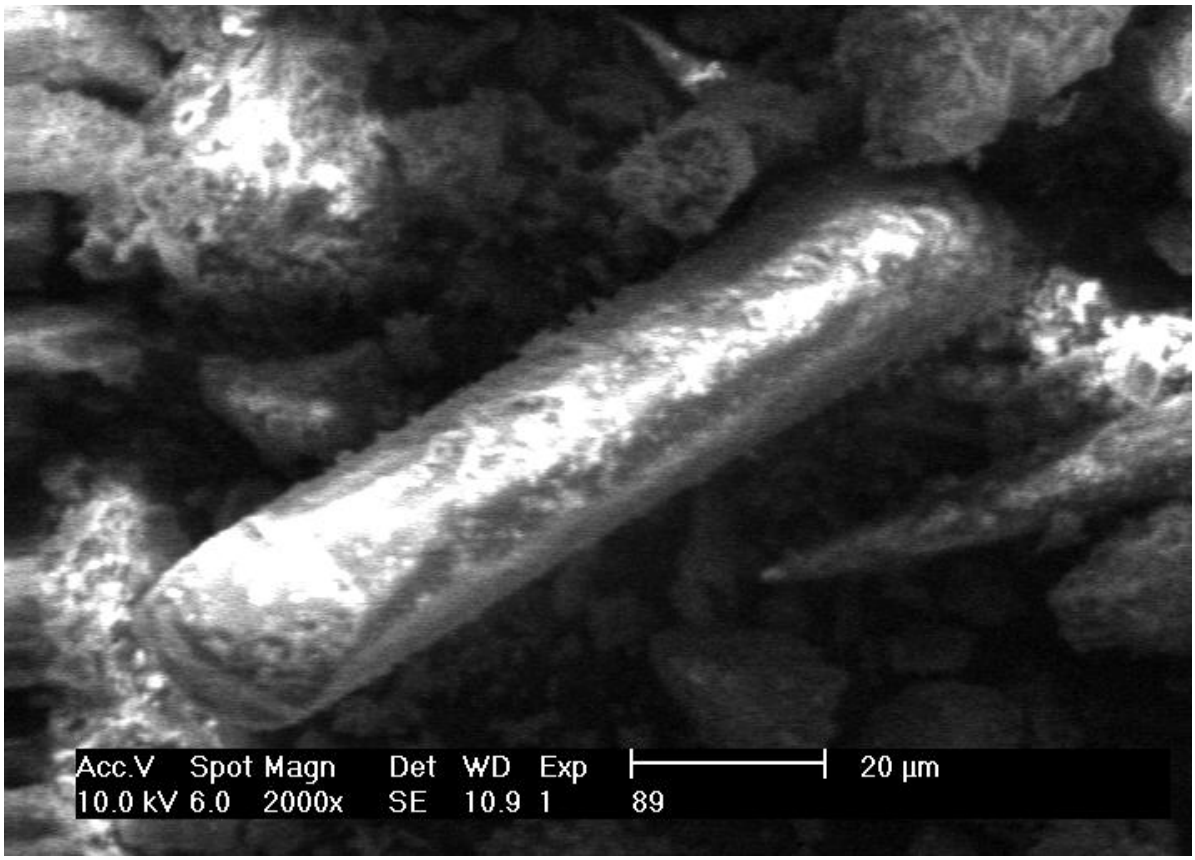
Fonte: O autor.

Figura 30 - Micrografia da amostra 25 *Lithothamnium sp*. Observam-se em detalhes as lamelas sobrepostas que formam o corpo do material constituída por agregados de placas de aragonita, depositadas em lâminas.



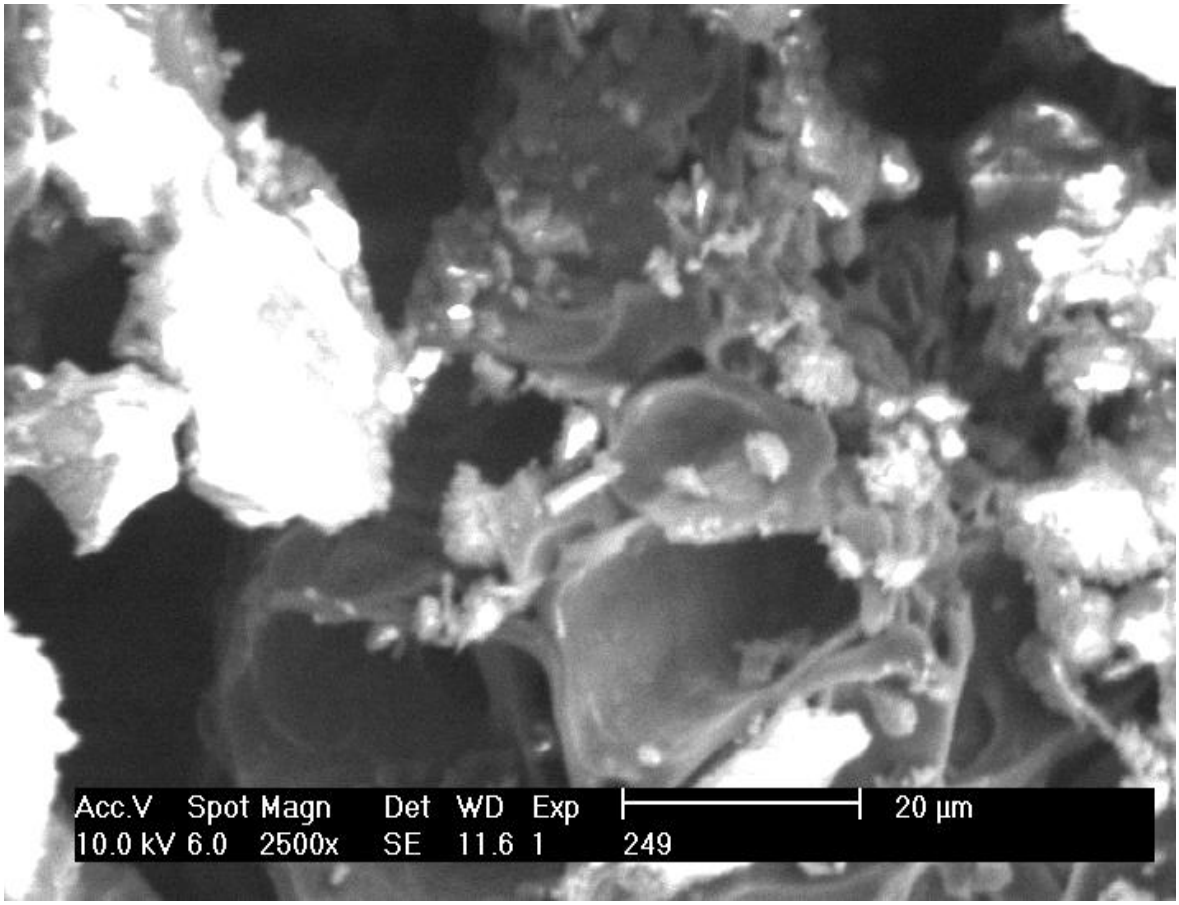
Fonte: O autor.

Figura 31 - Micrografia da amostra 17 *Lithothamnium sp.* Observa-se a superfície externa da onde aparecem fibras sobre matriz orgânica o que indica luminescência, ou seja, material não condutor e observa-se que formam o corpo da estrutura constituído por agregados de placas de aragonita, depositadas em ripas ou colunas.



Fonte: O autor.

Figura 32 - Micrografia da amostra 42 *Lithothamnium sp*. Observa-se a superfície externa da onde aparecem fibras sugerindo material orgânico usadas para a sua fixação o que indica luminescência, ou seja, material não condutor e observa-se também com detalhes as lamelas sobrepostas que formam o corpo da estrutura constituído por agregados de placas de aragonita, depositadas colunas.



Fonte: O autor.

Na morfologia dos componentes orgânicos e inorgânicos encontramos nas superfícies externas que correspondem uma película orgânica devido a natureza das algas que serve de matriz para decomposição de $CaCO_3$. As demais camadas cristalinas estão organizadas como segue: 1) observa-se tabletes poligonais de aragonita, 2) camadas lamelar longitudinais de calcita, 3) cristais poliédricos de aragonita em contato com a matriz orgânica, 4) ao longo da matriz orgânica lamelares de calcita, 5) cristais de aragonita em formas de ripas ou agulhas, 6) placas de aragonita em forma de lamelas e 7) depósitos de aragonita em colunas.

8.5 Determinação espectroscópica no infravermelho (IV)

A fim de confirmar a natureza polissacarídica e as bandas referentes à calcita e aragonita das algas calcarias, foram realizadas análises espectroscópicas no infravermelho (IV).

De uma maneira geral, os espectros no IV obtidos para os materiais apresentaram sinais de vibração e rotação com frequências e intensidades semelhantes para *Lithothamnium sp e Halimeda sp.*

Na tabela 7 mostra as frequências e níveis vibracionais nas regiões do IV do material analisado.

Tabela 7 - Frequência e modos vibracionais

número de onda (cm^{-1})	Modos vibracionais
3281 a 3446	Estiramento O-H do ácido carboxílico
1630 a 1560	Deformação axial assimétrica de ácido carboxílico
1070	Deformação axial C-O
1400 a 1600	Deformação axial simétrica C=O
2930 a 2500	Deformação axial C-H
1040	Estiramentos axiais simétricas e assimétricas de SO_2
650 a 720	Estiramentos axiais forte simétricas e assimétricas de ácido sulfônico

Fonte: Soares (2009).

A banda intensa e larga em torno de 3400 a 3446 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento O-H de alcoóis em interações poliméricas. A confirmação da presença de alcoóis foi fornecida pela banda na região 1077 cm^{-1}, atribuída à deformação axial C-O da fração da aragonita.

A presença de ácido carboxílico foi confirmada pela banda de intensa deformação axial assimétrica de íon carboxilato nos espectros, na região de 1636 a 1478 cm^{-1} bem como pelo sinal fraco próximo a 1400 cm^{-1}, atribuído à deformação axial simétrica, também de C=O de íon carboxilato.

A fração de calcita estiramentos assimétrico (CO) próximo 1413 cm^{-1}; a fração de aragonita estiramento assimétrica próxima a 1468 cm^{-1}.

A banda fraca em torno de 2924 a 2952 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C-H. Banda de intensidade variável próxima a 1040 cm^{-1} e banda forte em 800 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos axiais simétricos e assimétricos de SO_2 e de ácido sulfônico, respectivamente. Ambas são observadas em todos os espectros, indicando assim a presença de polissacarídeos sulfatados.

Observamos também na fração calcita deformações angulares $\gamma(CO_3)$ 871 cm^{-1} e deformações angulares δ_d (OCO) 712 cm^{-1}; e quanto à fração de aragonita deformações angulares $\gamma(CO_3)$ 852 cm^{-1}; deformações angulares δ_d (OCO) 704 cm^{-1}.

As atribuições dos modos vibracionais observados nos espectros no infravermelho nas amostras de conchas de ostras referente à fração calcita foram as seguintes: deformações angulares no plano δ_d(OCO) em 712 cm^{-1}; deformações angulares fora do plano $\gamma(CO_3)$ em 873 cm^{-1} e estiramento antissimétrico γ_{as} (CO) em 1420 cm^{-1} (DEBACHER, et al, 2010).

As atribuições dos modos vibracionais observados nos espectros no infravermelho nas amostras de conchas de mexilhões, referente à fração aragonita, foram as seguintes: estiramento simétrico γ_s (CO) em 1078 cm^{-1}; estiramento antissimétrico γ_{as}(CO) em 1464 cm^{-1}; deformações angulares fora do plano $\gamma(CO_3)$ em 856 cm^{-1}; deformações angulares no plano δ_d (OCO) em 704 cm^{-1} (DEBACHER, et. al., 2010).

As principais diferenças nas amostras analisadas de *Halimeda* e *Lithothamnium* encontram-se nas bandas de absorção que caracterizam calcita e aragonita. Na *Halimeda* apresentaram bandas no infravermelho em 712, 873

e 1420 cm^{-1} correspondentes ao $CaCO_3$ na forma de calcita e no *Lithothamnium*, bandas no infravermelho em 704 e 856 cm^{-1}, 1080 e 1464 cm^{-1} correspondentes ao $CaCO_3$ na forma de aragonita.

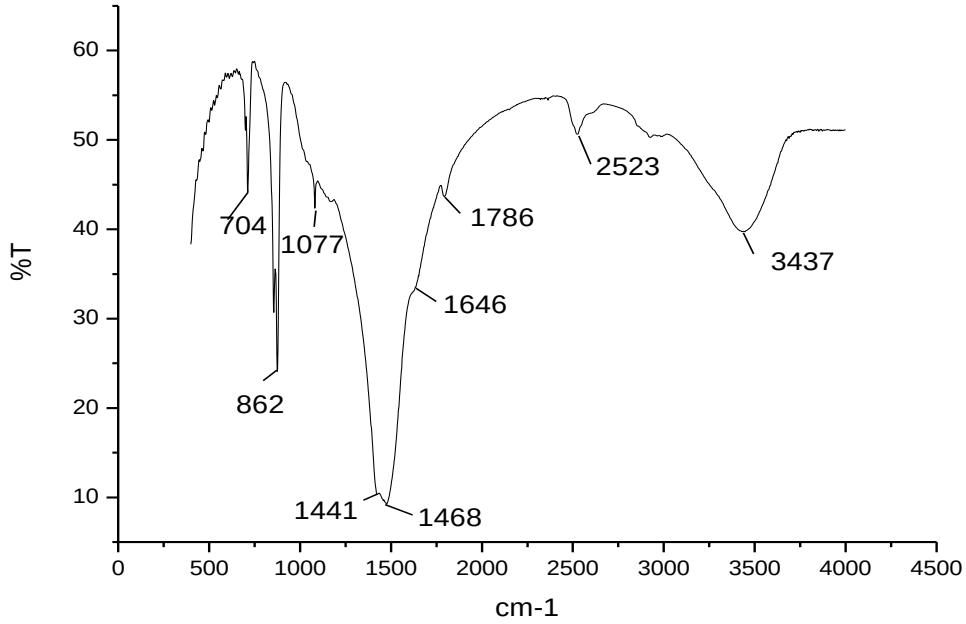
Não existindo diferenças nos espectros de IV entre as conchas dos mexilhões, ostras e nas algas calcarias desta pesquisa mostrando que reações biogeoquímicas do carbonato marinho, esta diretamente relacionado, com o processo de aporte deste material nas suas estruturas de exoqueletos e estômatos, ou seja, da fauna e flora do habitat marinho.

A banda de absorção próxima a 2520 cm^{-1} que aparece nas três amostras indica a presença do radical HCO_3^- residente no material e também encontramos estas bandas nas algas calcarias. As bandas no espectro infravermelho da amostra de conchas de mexilhões que aparecem próximas à faixa de 2850 e 2920 cm^{-1} estão associadas aos diferentes modos vibracionais das espécies, CH e NH da matéria orgânica. Foi observado também nas algas calcarias estas bandas. As bandas próximas a 3400 cm^{-1} que aparecem nos espectros correspondem ao estiramento OH da água, que deve ser proveniente da umidade nas amostras.

Na tabela 7 e nos espectros podemos verificar coincidências nas bandas dos espectros de IV das algas calcarias apresentaram resultados semelhantes na caracterização estrutural dos polissacarídeos (SOARES 2009).

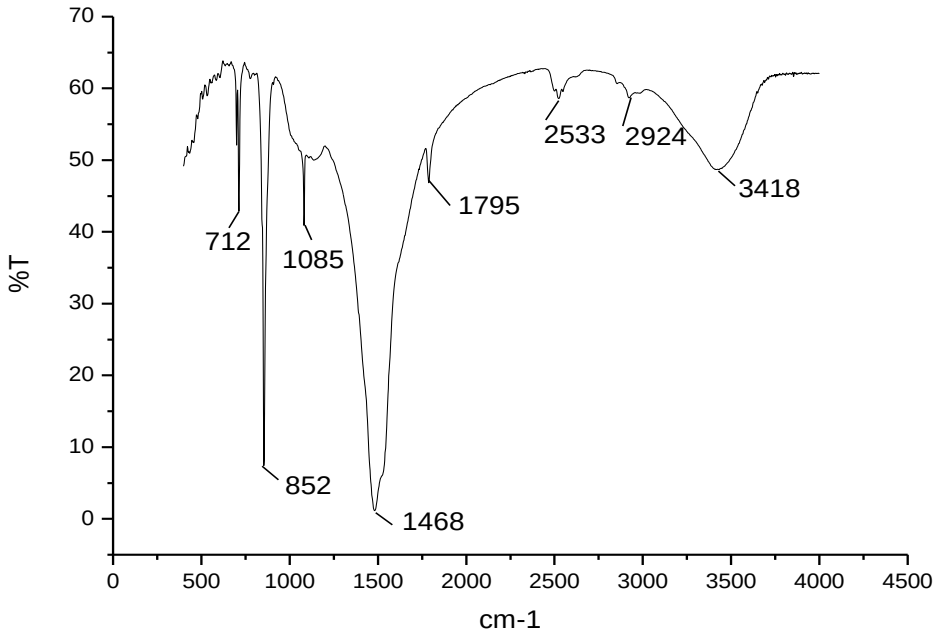
As figuras de 33 a 43 mostram as bandas de intensidades dos grupos funcionais descritos na tabela 7.

Figura 33 - Espectro no infravermelho do *Lithothamnium sp* da amostra 53.



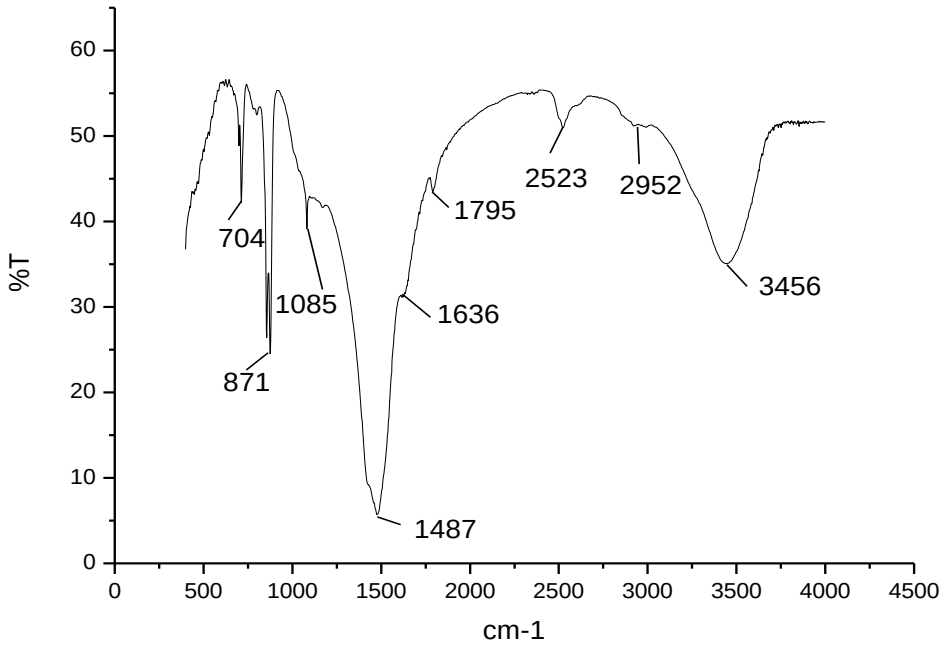
Fonte: O autor.

Figura 34 - Espectro no infravermelho de *Halimeda sp* da amostra 54.



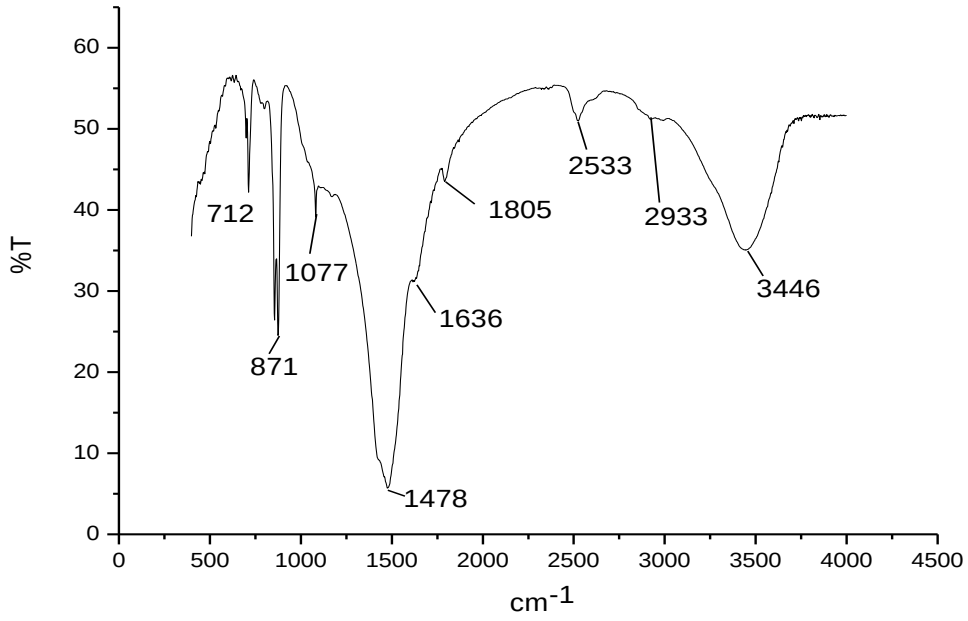
Fonte: O autor.

Figura 35 - Espectro no infravermelho de *Lithothamnium sp* da amostra 6.



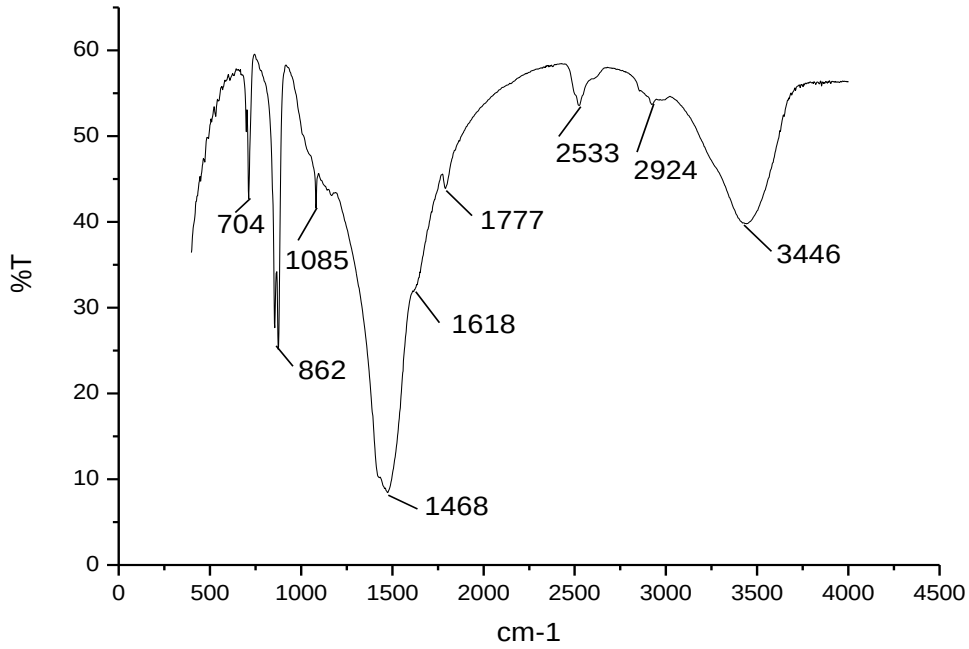
Fonte: O autor

Figura 36 - Espectro no infravermelho de *Halimeda sp* da amostra 61.



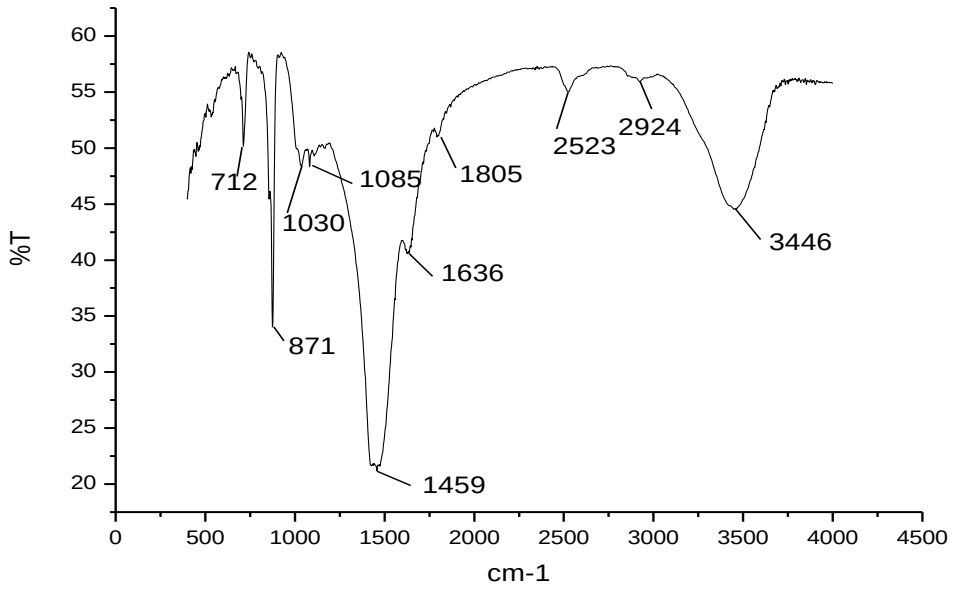
Fonte: O autor.

Figura 37 - Espectro no infravermelho de *Lithothamnium sp* da amostra 66.



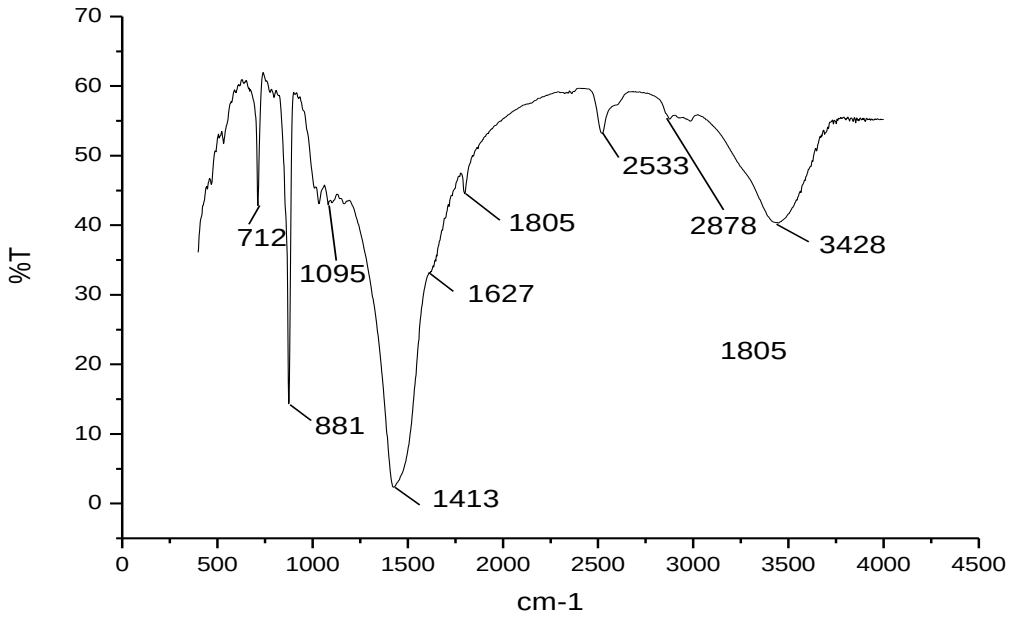
Fonte: O autor.

Figura 38 - Espectro no infravermelho de *Lithothamnium sp* da amostra 36.



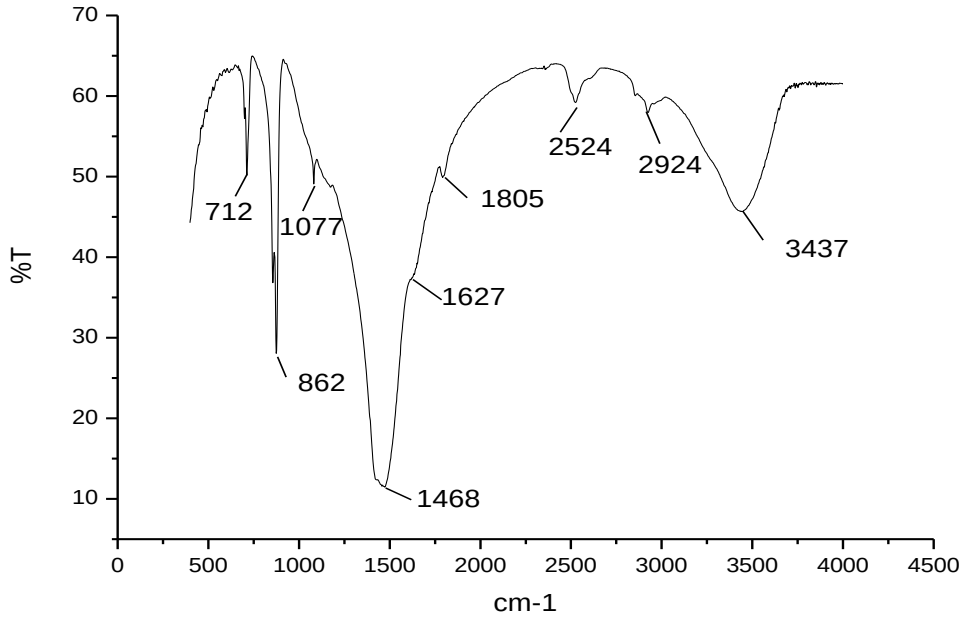
Fonte: O autor.

Figura 39 - Espectro no infravermelho de *Lithothamnium sp* da amostra 35.



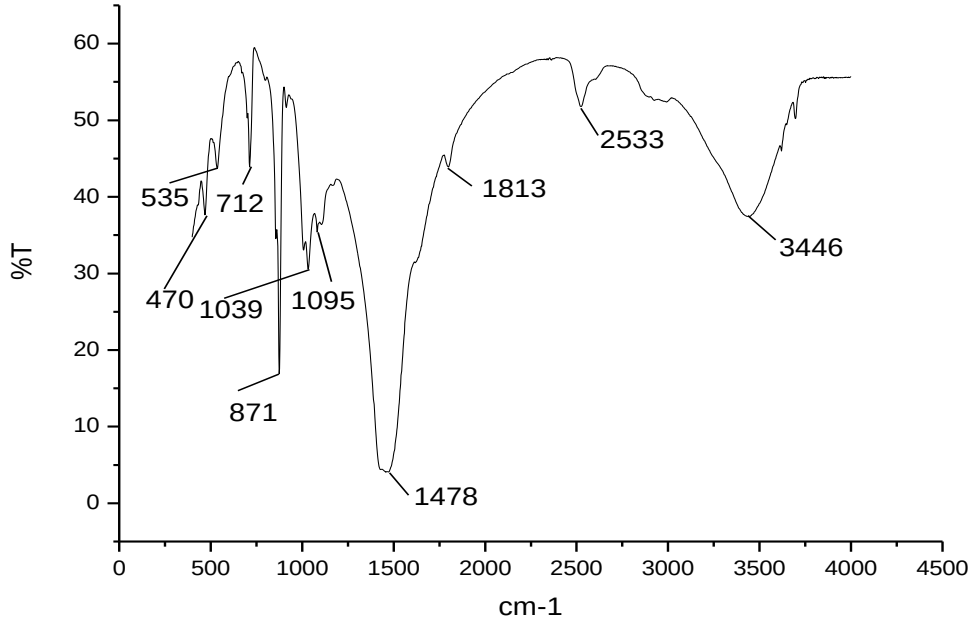
Fonte: O autor.

Figura 40 - Espectro no infravermelho de *Lithothamnium sp* da amostra 17.



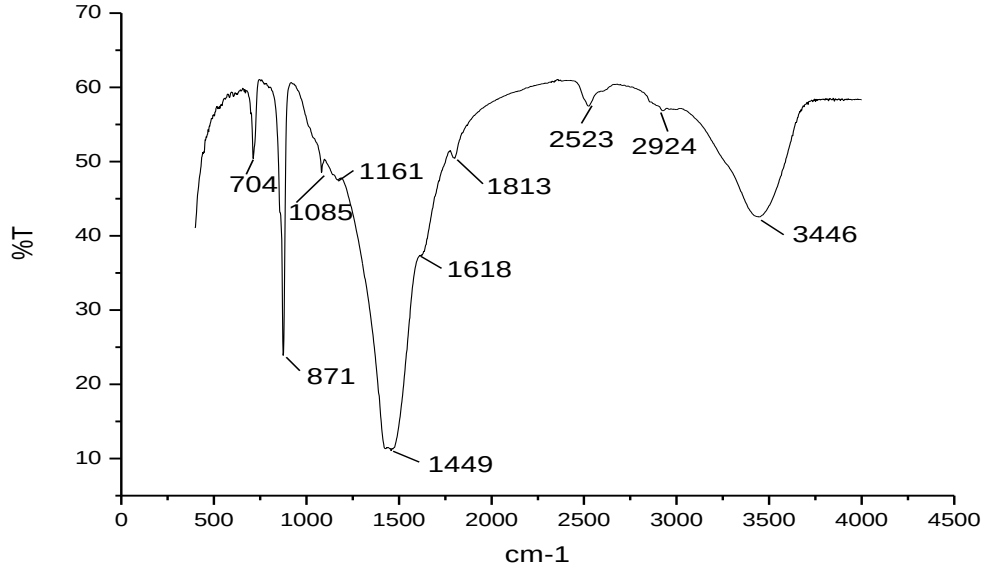
Fonte: O autor.

Figura 41 - Espectro no infravermelho de *Lithothamnium sp* da amostra 24.



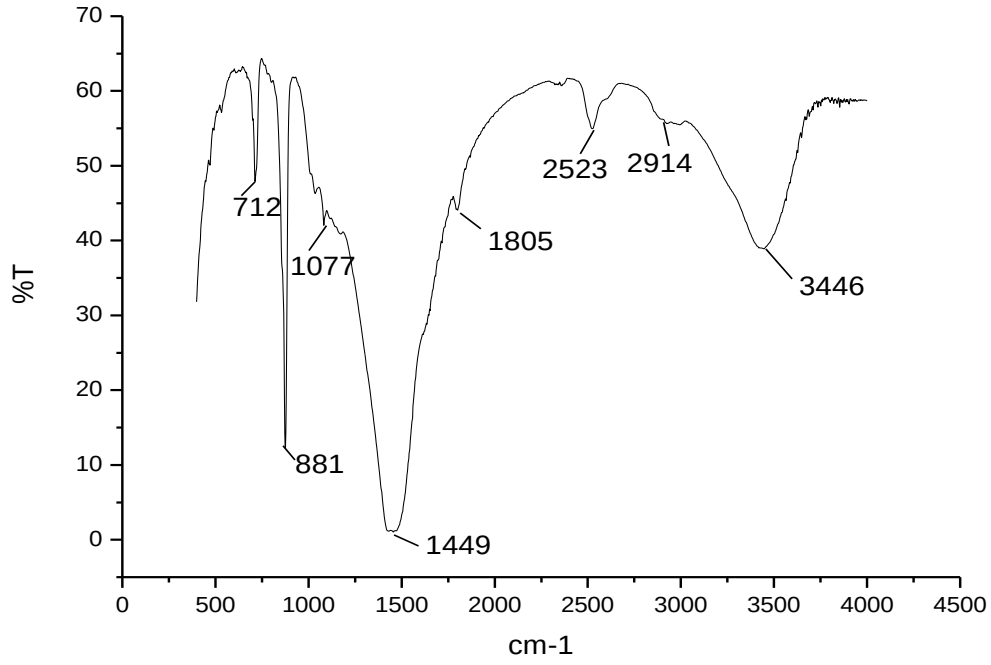
Fonte: O autor.

Figura 42 - Espectro no infravermelho de *Lithothamnium sp* da amostra 25.



Fonte: O autor.

Figura 43 - Espectro no infravermelho de *Lithothamnium sp* da amostra 42.



Fonte: O autor.

8.6 Elementos químicos

Os elementos Ca, Na, Al, Ni, Co, K, Cu, Pb, Mn, Ba, Se, Cd, e Hg foram detectados em todas as amostras. O cálcio foi o elemento mais abundante e com teores mais homogêneos, resultando em valor médio de 344,7±3,02 g/kg. A relação de abundância, com base na média foi de: Ca (344,7±3,02 g/kg) >> Na (2,9 g/kg) > Al (0,2 g/kg) > K 83 (mg/kg) ≥ Ni (76 mg/kg) > Co (49 mg/kg) > Cu (8 mg/kg) > Mn (7 mg/kg) > Pb (2,7 mg/kg) > Ba (1 mg/kg) > Se (0,56 mg/kg) > Cd (0,09 mg/kg) > Hg (0,05 mg/kg).

Tabela 8 - Teores de elementos químicos nas amostras de *Lithothamnium sp* e *Halimeda sp*

Elementos	53 litho	54 hali	6 litho	61 hali	66 litho	36 litho	35 litho	17 litho	24 litho	25 litho	42 litho
Ca%	29,41	35,5	32,46	31,07	32,86	31,39	30,1	29,82	32,75	36,88	36,6
Na (mg/kg)	2.755,5	2.616	2.290,5	1.779	2.104,5	3.174	2.988	2.197,5	2.755,5	3.453	4.894,5
NT (mg/kg)	1.500	1.400	1.800	1.600	1.500	2.900	1.700	1.600	1.600	1.500	1.600
Al (mg/kg)	154,33	198,92	156,27	183,75	327,89	290,35	179,58	163,4	156	191,05	375,71
Fosfato (mg/kg)	150,24	266,77	158,12	144,58	155,71	123,98	123,15	132,18	172,56	227,3	131,16
Ni (mg/kg)	105,19	110,28	59,75	69,34	66,58	39,49	88,08	96,14	77,98	105,65	26,07
Co (mg/kg)	62,08	59,35	88,91	38,21	40,85	22,06	54,48	55,94	44,34	44,34	15,92
Zn (mg/kg)	23,8	35,05	26,72	17,97	29,8	26,3	26,97	31,97	30,8	22,97	32,22
K (mg/kg)	20	105,5	20	32,2	68,9	215,5	68,9	117,8	105,5	93,3	68,9
Cu (mg/kg)	6,03	7,54	6,78	6,46	12,39	5,89	9,28	9,8	8,71	12,16	6,5
Pb (mg/kg)	4,36	4,36	2,15	1,91	1,72	1,85	1,43	1,89	6,24	2,02	2,54
Mn (mg/kg)	4,01	4,01	4,76	6,89	7,02	15,68	3,12	5,48	5,75	7,26	15,47
Cr (mg/kg)	15,26	8,69	3,43	1,23	19,25	2,96	0,11	0,95	8,72	9,86	0,49
Ba (mg/kg)	0,5	0,5	0,8	0,7	0,5	2,1	2	0,8	2,6	0,39	1,3
Se (mg/kg)	0,26	0,58	0,42	0,71	0,94	0,54	0,34	0,38	0,75	0,79	0,47
Cd (mg/kg)	0,07	0,07	0,05	0,05	0,06	0,13	0,13	0,2	0,05	0,09	0,11
Hg (mg/kg)	0,05	0,05	0,03	0,05	0,06	0,02	0,06	0,07	0,05	0,03	0,03

Fonte: O autor. litho: *Lithothamnium sp* e hali:*halimeda sp*.

Os metais e elementos químicos podem ser capturados podem ser capturados pelas algas passivamente (bioabsorção) ou ativamente (bioacumulação) (MORSE 2003, JAHAN et al, 2004).

A formação dos depósitos de algas marinhas através da assimilação biológica do dióxido de carbono, principalmente por fotossíntese, somada à biomineralização, é bem conhecida, assim como a sua capacidade de capturar metais quando usadas no biomonitoramento e biorremediação de tais substâncias. Entretanto, pouco se sabe sobre a exposição das algas em si à presença de metais (YAN 1999, HAMDY 2000, STIRK ; VAN STADEN, 2002, SCHULTZ et al, 2004, WILSON et al 2004, BUCUR ; SÃSÃRAN, 2005).

O íon carbonato se combina com íons bivalentes, trivalentes entre outras valências permitindo que haja uma química de coordenação estável na retenção deste elemento químico dentro da estrutura.

8.6.1 Alumínio

O valor médio de alumínio encontrados nas algas calcárias foi de 216±78 mg/kg. As concentrações de Al variam de 0,18 a 1,69 % (média de 0,6 %) nos sedimentos terrígenos, enquanto que em sedimentos biogênicos apresentam média de 0,05% (LACERDA, 2006). O alumínio foi o elemento que apresentou melhor resultado no teste de recuperação que foi de 150%. Os maiores valores de Al estão próxima a costa o que relaciona com o aporte deste metal do continente, através de rios, para o mar.

Os locais onde foram observados os maiores teores de alumínio indicam predominância terrígenea, por exemplo, 2 a 35 km da costa. Comportamento inverso foi observado de 40 km em diante, sugerindo sedimentação carbonática.

8.6.2 Bário

A média encontrada de bário foi de 1,10±0,79 mg/kg. Para sedimentos profundos, entretanto, é provável que o bário (Ba) possa ser utilizado como um traçador confiável da influência continental (LACERDA, 2006). Nos resultados encontrados neste trabalho os maiores valores de bário forma encontrados na profundidade de 71 metros. Vale salientar que não houve uma uniformidade desta relação, mais profundo maior teor de bário, pois temos valores de bário de 0,80 mg/kg à profundidade de 313 metros.

8.6.3 ***Cádmio, Mercúrio e Chumbo***

Outros metais como Hg, Ag, As, Cd e Pb a níveis de exposição que podem ocorrer naturalmente no ambiente, são comprovadamente tóxicos, e, portanto são considerados não essenciais (GIDDINGS, 1973 apud FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; MALM, 1986).

Os valores médios dos metais: cádmio, mercúrio e chumbo são respectivamente, 0,09±0,05mg/kg, 0,05±0,02mg/kg e 2,59±1,44mg/kg. As concentrações de cádmio, os maiores valores, foram encontrados a profundidade de 163, 19, 17, e 14 metros.

A deposição de chumbo (Pb) acompanha o grupo dos carbonatos. Segundo Torres et al (2005), sugerem contribuições relevantes de áreas urbanas, pela queima de combustíveis fósseis e posterior deposição seca (partículas).

Aguiar (2007) também sugere que a queima de combustível seja a fonte principal de chumbo (Pb) nos sedimentos da plataforma continental oeste cearense e que encontre nas deposições carbonáticas o destino final destas entradas atmosféricas.

Os metais como íons Pb e Sr são coordenantes e suas pequenas quantidades substituem o cálcio, onde a maior parte de aragonita é relativamente carbonato de cálcio puro.

Os principais mecanismos que controlam a distribuição de mercúrio são os processos de metilação/demetilação, oxidação/redução, precipitação/dissolução e de sorção/desorção (LACERDA, 1997; TENA, 1981 apud AYRES, 2004; SANDERS, 2005; PARAQUETI, 2005).

O conhecimento do comportamento do mercúrio nos sedimentos contribui para avaliar os níveis de contaminação ambiental. Os maiores teores de mercúrio obtidos nesse estudo foram encontrados nas seguintes amostras: amostra 17 (0,07 mg/kg), que se encontrava à distância de 396 km da costa e foi coletada à profundidade de 163 metros; amostras 35 e 66, (0,06mg/kg,) à distância da costa de 24,4km e 26,8km e nas profundidades de 17 e 16,5 metros, respectivamente. É possível notar uma alta semelhança entre altas e baixas concentrações à medida que nos afastamos da costa, não permitindo, desta forma, analisar de forma precisa o comportamento do mercúrio.

8.6.4 Cobre

Nos sedimentos da plataforma continental cearense o cobre (Cu) está fortemente associado às deposições carbonáticas, diferenciando-se dos demais estudos reportados na literatura (AGUIAR, 2007). O cobre tem como fonte natural sulfetos e carbonatos, e apresentou média de 8,32±2 mg/kg nas algas calcarias.

8.6.5 Manganês

O manganês obteve média de 7,3±4 mg/kg, onde os maiores valores foram encontrados a profundidade de 19 e 14 metros nas amostras 36 e 42, mostrando relação que nas áreas mais próximas à costa o embasamento é recoberto pelos sedimentos terciários da Formação Barreiras cuja formação é considerada fonte de Fe, Mn, Ti e Cr, entre outros (MULLER et al 1999; FREIRE et al 2004).

8.6.6 Níquel

O aporte continental fonte geogênica de níquel (Ni) através das bacias hidrográficas foi sugerida para costa Nordeste Oriental (MULLER, et al 1999). Entretanto FREIRE, et al 2004, na plataforma continental do nordeste brasileiro, obtiveram fortes correlações entre Ni, Ca, Mg e Sr, que são constituintes naturais de ares marinhas. A média do níquel foi de 76,78±28 mg/kg obtidos neste estudo corroboram com os destes autores de estudo mais recente sugerindo a deposição antigênicos como processo geoquímico que controla a distribuição do Ni.

8.6.7 Cobalto

O cobalto apresentou média de 49,39±20 mg/kg nas algas calcárias no nosso estudo média superior no valor encontrado na farinha de algas marinhas na alimentação animal para aves que foi de 5 mg/kg (MELO e MOURA, 2009) e de suplemento alimentar de algas calcarias encontrados em farmácias que é de 20,25 mg/kg.

8.6.8 Selênio

O oligoelemento selênio apresentou média de 0,56±0,21 mg/kg apresentando valor maior do que suplemento alimentar de algas calcarias encontrados em farmácias que é de 0,021mg/kg.

8.6.9 Sódio

O sódio apresentou média de 2.818,9±847 mg/L, sendo o elemento de maior teor encontrado nas amostras de algas calcárias pesquisadas, logo estas amostras tem origem marinha.

8.6.10 Potássio

O potássio teve média de 83,32±55,69 mg/L. As concentrações de potássio (K) nos sedimentos terrígenos variam de 0,02 a 0,9% (média de 0,44%), enquanto que em sedimentos biogênicos apresentam média de 0,09 % (LACERDA, 2006).

8.5.11 Cálcio

O cálcio apresenta-se como o elemento majoritário, foi de 34,53±3,07%, independente do local de coleta das amostras. Este resultado era esperado considerando-se que a estrutura e constituição das algas calcárias é predominantemente carbonato de cálcio, sendo ligeiramente superior nos *Lithothamnium sp*.

Por outro lado, as concentrações de cálcio nos sedimentos terrígenos são bem menores e variaram de 0,46 a 28,6% (média de 5,6%), enquanto em sedimentos biogênicos variaram de 16,1 a 38,5% com média de 32,1%. (FREIRE et al, 2004). Concentrações semelhantes foram relatadas por COUTINHO (1976) para a plataforma continental entre Sergipe e Alagoas.

De acordo com Melo (2006), a solubilidade em % do *Lithothamnium* (28,75%) é a maior que outras fontes de cálcio como: farinha de casca de ovos (27,5%), farinhas de ostras (26%), fosfato bicálcico (24,5%) e calcário (19,37%).

8.6.12 Zinco e Cromo

As concentrações medidas nesse estudo nas algas calcárias tiveram para o zinco média de 27,69±4,92mg/kg e para o cromo teve média de 7,63±6,6mg/kg. Os maiores valores do Zn e Cr, na maioria dos pontos estudados foram encontrados próximo a costa, o que podemos inferir é devido ações antrópicas.

As fontes de origem terrestre contribuem globalmente com cerca de 70 a 80% da contaminação marinha, enquanto que apenas 20 a 30% de carga de poluentes para os oceanos são oriundas das atividades localizadas *in situ* como transporte de recursos minerais da plataforma continental e descarga direta de contaminantes por emissários submarinhos (CROSSLAND et al. 2005).

Segundo Melo (2006), os valores encontrados de Zn e Cr na farinha de *Lithothamnium sp* são respectivamente 11mg/kg e 4mg/kg, mas vale ressaltar que nesse estudo não foram descritos qual a distância da costa este material foi coletado, assim como também não se deve esquecer de mencionar que este produto é natural podendo variar estas concentrações.

De acordo com Frick;Oliveira (2006), os valores críticos para estes metais são 300mg/kg e 75mg/kg para o Zn e Cr, portanto depois de moído este sedimento pode ser usado para fertilizante no solo diversas culturas como feijoeiro, maracujá entre outras culturas.

8.6.13 Nitrogênio total

O nitrogênio é um dos nutrientes requeridos em maior quantidade pelas plantas. Apesar de existir em grande quantidade na forma de N_2-atmosférico, a fonte de N para as plantas não-simbióticas é o solo.

Em agricultura tropical, P e N são os principais nutrientes limitantes, sendo que este é praticamente inexistente nas rochas que formam o solo (RAIJ, 1991), além de ser um dos elementos minerais mais requeridos pelas plantas, e o que mais limita sua produção (SOUZA e FERNANDES, 2006). Por esses motivos, quase que inexoravelmente, adubações nitrogenadas são requeridas para que produções satisfatórias sejam alcançadas.

Segundo Mackenzie et al (1993) mais de 99,9% do N da biosfera está presente na atmosfera (3900 x 10^{18}g) e menos de 0,1% na água do mar (0,71 x 10^{18}g) e no solo (0,032 x 10^{18}). Contudo, o N_2 atmosférico é pouco reativo, devido sua estável ligação tríplice, e precisa ser convertido a formas reativas de N (NH_3, NH_4^+, N-orgânico, NO, NO_2, HNO_3, NO_2^-, e NO_3^-) para que se torne assimilável pelos seres vivos (GALLOWAY, 1996).

A conversão de N_2 a formas reativas de N, denominada fixação de N_2, pode ocorrer em decorrência de descargas elétricas, atividades vulcânicas, fixação biológica (FBN) ou pela fixação industrial (processo Haber-Bosh) (CORDEIRO, 2004). As duas primeiras formas de fixação possuem pouca importância do ponto de vista agronômico, por serem de difícil controle e aportarem quantidades relativamente pequenas de N ao solo, enquanto as duas últimas contribuem efetivamente para o aumento da produtividade das culturas.

No solo, segundo Bremner (1965) e Fassbender (1975), o nitrogênio encontra-se, em sua maior parte (85-95%), sob a forma orgânica e, em pequena proporção (5-15%), sob a forma mineral (NO_3^-, NO_2^- e NH_4^+), sendo o NO_3^- a forma predominante utilizada pelos vegetais. Com a predominância da forma orgânica de N, solos com alto teor de matéria orgânica apresentam alto potencial de suprimento de N para as culturas.

A legislação brasileira de fertilizantes (Brasil, 2004) divide os adubos nitrogenados em duas categorias, os orgânicos e os minerais. Admitem-se também os organominerais, produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos. Os fertilizantes orgânicos podem ser de origem vegetal, animal ou mista. Os fertilizantes minerais são obtidos a partir do processo Harber-Bosch, por meio da síntese industrial de amônia (NH_3) em condições de alta pressão e temperatura – existe também o salitre do Chile, de origem mineral, porém com menor importância para o setor agrícola.

Na nossa pesquisa os valores médios de nitrogênio total encontrados foi de 1.700 ± 412mg/kg, encontrados nas algas calcárias. São valores que apresentam

A quantidade adequada de N a adicionar ainda é a maior dúvida em várias regiões produtoras de grãos (BAETHGEN e ALLEY, 1989a). A recomendação de adubação nitrogenada que não tenha base precisa das necessidades da planta e do suprimento de N pelo solo leva a problemas relacionados à super ou subfertilização (BREDEMEIER, 1999). A sub ou superestimação da dose de N a ser utilizada ocorre rotineiramente no sistema tradicional de recomendação de adubação, pelo fato de serem adotados conjuntos de práticas culturais em lavouras sem considerar suas particularidades de desuniformidade (ARGENTA, 2001).

Os valores críticos para concentração de N na planta, ao final do afilhamento, situam-se entre 40 e 50 g/kg (g de N/kg de massa seca) (DONOHUE e BRANN, 1984). No nosso estudo as algas calcárias tiveram valores de 1,7g/kg, portanto longe de ser crítico para diversos cultivos.

8.6.14 Fósforo Assimilável

A quantidade de fósforo inorgânico dissolvido introduzido nos oceanos oscila de 3x10 a 15x10 mol por ano aproximadamente (DELANEY, 1998).

> O fósforo é principalmente transportado nas frações de fósforo dissolvido e particulado, e como formas orgânicas (compostos orgânicos fosfatases, fosfolipídios, etc.,) adsorvidos a agregados orgânicos e a organismos vivos e inorgânicas (predominantemente íons ortofosfatos, $FeHPO_4^+$, $CaH_2PO_4^+$) adsorvidos a agregados inorgânicos e aos minerais, como apatita (CHESTER, 1990 p.4).

No nosso estudo as algas calcárias, por ser de origem biológica forma fosfatos insolúveis associados ao Fe, Al, Ca e os valores obtidos, em média, para este elemento foi de 162,34±45,43 mg/kg o que mostra que estes organismos estão diretamente associados aos mecanismos da enzima Ca^{+2} + ATPase descrita modelos cinéticos de McConnaughey e Adkins.

Em sedimentos, no nosso caso das algas calcárias, com altos teores de Ca^{+2} sob forma livre de $CaCO_3$, pelo processo de retrogradação, o fósforo quando utilizado para adubo é convertido em fosfato que não é aproveitada pela planta, entretanto pela retrogradação o fósforo não fica perdido, mas se torna lentamente disponível para as plantas.

Estes teores encontrados são 100% mais ricos nesta espécie química em nosso trabalho do que encontrados por Melo (2006), e pode apresentar ótimos resultados na nutrição animal, assim como correção do solo para cultivo de feijoeiro.

Contudo, fica comprovada sua viabilidade zootécnica, a opção entre as diferentes fontes é realizada com base no custo por unidade de fósforo biodisponível, e não na unidade de fósforo total (COUTO et al, 2008).

É importante frisar que sendo um produto natural às variações dos elementos acima mencionados de podem variarem de acordo com sítio de formação dessas algas calcárias.

A Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006, estabelece as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas em fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes (MAPA, 2006). O quadro 4 apresenta as concentrações máximas admitidas para os fertilizantes orgânicos. Devido à natureza biológica do material, e a possibilidade de controle de qualidade em todas as etapas da produção dos fertilizantes de leguminosas, espera-se que os níveis de contaminantes apresentados no quadro 4 jamais sejam alcançados.

Quadro 4 – Limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos (1) e concentrações médias das algas calcárias (2).

Contaminante	**Valo máximo admitido (1)**	**Algas calcárias (2)**
Arsênio (mg/kg)	20,00	**-**
Cádmio (mg/kg)	3,00	0,09±0,05
Chumbo (mg/kg)	150,00	2,59±1,44
Cromo (mg/kg)	200,00	7,63±6,6
Mercúrio (mg/kg)	1,00	0,05±0,02
Níquel (mg/kg)	70,00	76,78±28
Selênio (mg/kg)	80,00	0,56±0,21
Coliformes termotolerantes (NMP/g de MS) – numero mais provável de matéria seca.	1.000,00	**-**
Ovos viáveis de helmintos – número por quadro de sólidos totais (nº em 4g ST)	1,00	**-**
Salmonella sp	Ausência 10 g de matéria seca	**-**

Fonte: (1) Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006 (MAPA, 2006). (2) Comparando os valores do quadro 4 como os obtidos nas algas cálcarias, os quais tem utilização como fertilizante, observa-se que a presença dos elementos Cd, Pb, Cr, Hg, Ni, e Se, não restringe o uso de algas.

8.7 Isotópos estáveis de ^{13}C e ^{18}O nas algas calcárias

Do total de 66 amostras selecionados na pesquisa 23 amostras das algas calcárias, no caso rodolitos, foram analisadas através de microssonda com a retirada do material da crosta e do núcleo para se investigar as diferenças entre os teores de isótopos estáveis de C e O e de temperaturas previstas de formação da crosta e núcleo.

Essas 23 amostras foram coletadas em três cruzeiros. Sendo assim distribuídas, de acordo com a profundidade: Cruzeiro 1 (42,35,36,43,47), Cruzeiro 2 (59,49,66,57,61,54,53) e Cruzeiro 3 (23,24,22,21,20,03,25,13,17,09,06).

Os valores obtidos foram expressos em termos de δ, tomando-se como padrão o PDB, segundo a fórmula:

$$\delta(‰) = \frac{R_{(amostra)} - R_{(padrão)}}{R_{(padrão)}} \times 1000$$

onde: $R = C^{13}/C^{12}$ ou O^{18}/O^{16}.

> Um valor positivo de δ indica que a amostra tem uma razão isotópica maior que o padrão e que possui mais espécies pesadas comparadas a este. Por outro lado valores negativos indicam que amostra tem uma razão isotópica menor que aquela do padrão. Portanto é comum utilizar-se dos termos “muito/pouco”, “mais/menos”, “enriquecido/empobrecido” ou “positivo/negativo” quando se refere aos valores de δ (DAWSON; BROOKS, 2001).

Desde que ambos, SMOW e PDB, têm sido utilizados para expressar a composição isotópica do oxigênio, Gat e Gonfiantini (1981) estabeleceram a relação de conversão.

$$\delta^{18}O_{SMOW}\ (‰) = 1{,}0306 . \delta^{18}O_{PDB}\ (‰) + 30{,}6$$

8.7.1 Resultados Isotópicos

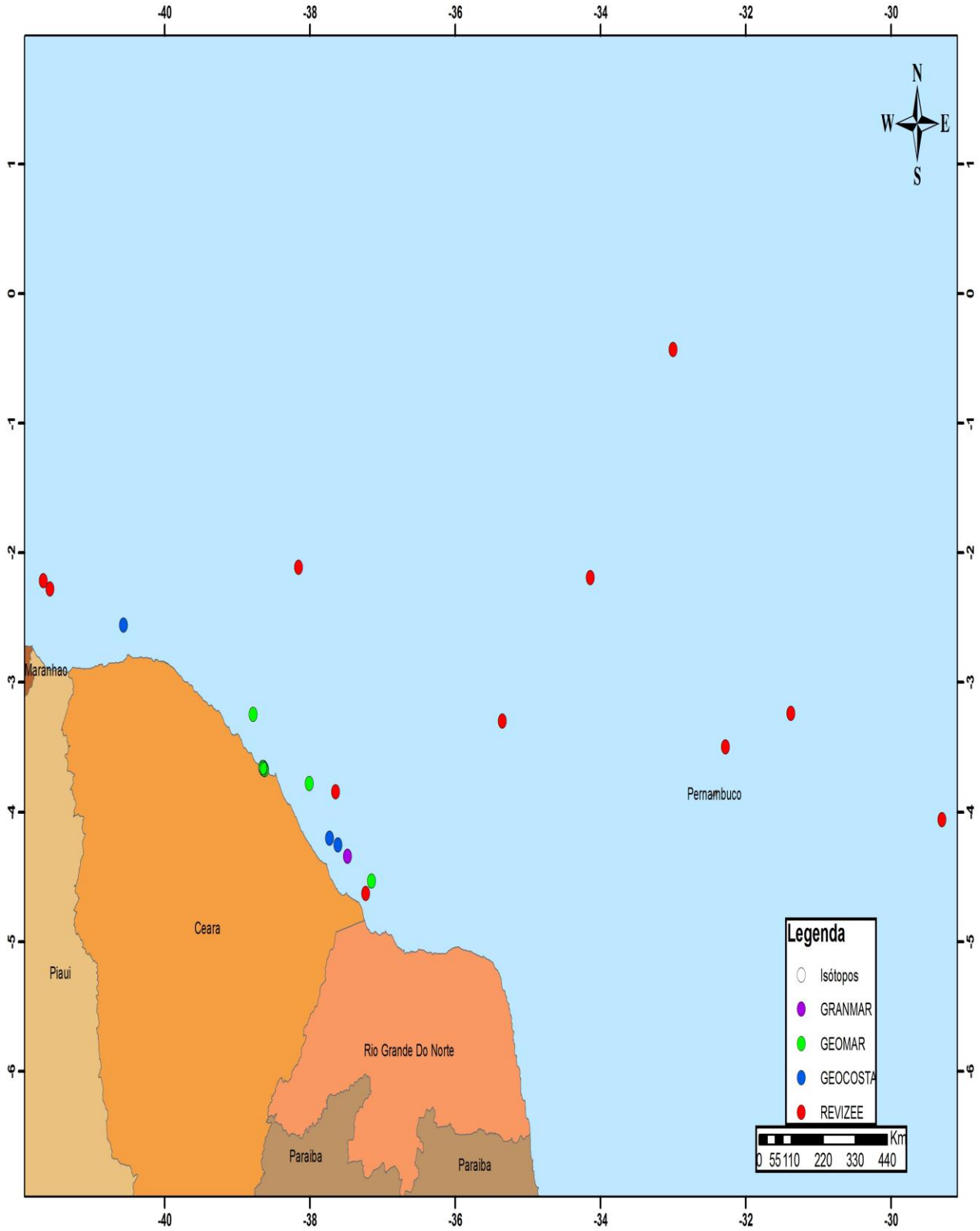
Os valores de $\delta^{13}C_{PDB}$, $\delta^{18}O_{VPDB}$ e $\delta^{18}O_{SMOW}$ para crosta e núcleo das algas calcárias estão nas tabelas 9, 10 e 11 e na figura 44 encontra-se o mapa de localização das amostras e programas marinhos de coletas das algas calcárias do estudo.

Para todas as amostras de algas calcárias analisadas a composição isotópica de carbono não mostra qualquer regularidade, não sendo possível; em nosso trabalho, definir um padrão de variação regular para os isótopos de carbono versus a profundidade.

Nos gráficos 3 a 14 temos a variação dos teores de carbono e oxigênio para crosta e núcleo e podemos observar uma relação entre os valores das amostras, ou seja, quando o valor da crosta tende a crescer ou decrescer os valores do núcleo segue o mesmo padrão isto é devido ao aporte de carbono e oxigênio, nestas estruturas calcificadas, tem a mesma via de metabolismo.

Isto já era esperado, uma vez que os mecanismos de fracionamento isotópico do carbono dependem do fracionamento cinético durante a fotossíntese e do efeito do processo de equilíbrio do sistema: CO_2 (dissolvido) $\rightleftharpoons$ $HCO^-_{3\ (aq.)}$ $\rightleftharpoons$ $CaCO_3$ (s). Assim, o fracionamento não é controlado por efeitos vitais ou geográficos. O que se observa claramente é um controle ambiental agindo sobre o fracionamento isotópico do carbono (SILVA et al, 1979).

Figura 44 – Mapa de localização das amostras



Fonte: O autor.

Tabela 9 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ nas amostras de acordo com região estudada do **cruzeiro** 1.

Amostras	**$\delta^{13}C_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{VSMOW}$**	**Prof. (m)**
36 crosta	1,76	-1,24	29,59	19
35 crosta	0,96	-1,40	29,41	17
47 crosta	1,39	-1,19	29,64	28,5
42 crosta	-0,14	-1,84	28,96	14
43 crosta	1,12	-1,37	29,45	20
Mín/Média±sd/Máx	**-0,14/1,02±0,75/1,76**	**-1,84/-1,41±0,26/-1,19**		
Amostras	**$\delta^{13}C_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{VSMOW}$**	**Prof. (m)**
36 núcleo	2,09	-1,08	29,74	19
35 núcleo	0,80	-1,54	29,27	17
47 núcleo	2,58	-0,82	30,01	28,5
42 núcleo	-0,29	-2,11	28,68	14
43 núcleo	0,75	-1,57	29,24	20
Mín/Média±sd/Máx	**-0,29/1,19±1,15/2,58**	**-2,11/-1,42±0,5/-0,82**		

Fonte: O autor.

No **cruzeiro** 1, tabela 9, a escala de variação do $\delta^{13}C_{PDB}$ foi de - 0,14‰ a +1,76‰ para a crosta das amostras. No seu núcleo os valores foram de -0,29‰ a +2,58‰. Podemos observar que os valores da maioria das amostras pesquisadas tiveram valores positivos de $\delta^{13}C_{PDB}$, com exceção da amostra 42.

De acordo com a literatura, o $\delta^{13}C_{PDB}$ de bicarbonato marinho, em equilíbrio com o CO_2 atmosférico situa-se com valores entre +1‰ a +2‰, dependendo da temperatura. Existe uma tendência que sugere que estes valores foram formados em uma solução alcalina (hidróxidos) que absorve CO_2 do ar combinando com a produção de CID que varia entre 0 e +3‰ admitindo-se um estado de equilíbrio isotópico, para calcários marinhos (SILVA et al, 1979).

O valor negativo encontrado na amostra 42 pode ser devido ao fato de esta amostra ter sido coletada em local raso, apresentando composição isotópica influenciada por nutrientes. Devido à grande contribuição de carbono derivado do aporte de rios ou mangues.

Para o **cruzeiro** 1, as figuras 45 e 46, temos a representação dos valores de carbono e oxigênio para as amostras em ordem de profundidade crescente (do mais raso para mais profundo) e onde foram encontrados de $\delta^{13}C_{VPDB}$ menos negativo para $\delta^{18}O_{VPDB}$ para crosta e núcleo valores negativos, isto indica o forte incremento da hidratação do gás carbônico molecular.

Os modelos cinéticos de McConnaughey (1989a, 1989b) mostram o mecanismo em que a hidroxila (OH^-) tem um valor de $\delta^{18}O_{PDB}$ de -68,7‰, e valor de hidratação (H_2O) -29,9‰ baseado nas duas equações, 2 e 3, demonstradas abaixo:

$CO_2 + H_20$: $\delta^{18}O$ (CID) $\rightleftharpoons$ $2/3\delta^{18}O$ (+10) + $1/3\delta^{18}O$ (- 29,9) (2)

= - 3,4 $_{VPDB}$

$CO_2 + OH^-$: $\delta^{18}O$ (CID) $\rightleftharpoons$ $2/3\delta^{18}O$ (+10) + $1/3\delta^{18}O$ (- 68,7) (3)

= - 16,3 $_{VPDB}$

Em resumo, a calcificação ocorre dentro de uma solução alcalina separada por uma fina camada de fluidos celulares, onde a membrana é permeável a CO_2, mas impermeável para HCO_3^-. O CO_2 se difunde através da membrana e reage com H_2O ou OH^-, produzindo HCO_3^-, que precipita com Ca^{+2}.

O modelo cinético de McConnaughey (2003) e o modelo de carbonato de Adkins et al. (2003) se apoiam no mesmo fundamento da fisiologia: o organismo calcificante (as algas calcárias no nosso caso de estudo) cria um fluido alcalino, separado dos fluidos das suas células principais (citosol), através de uma membrana semi-permeável.

O CO_2, em seguida, difunde-se a partir das células, através da membrana de limite, e reage com H_2O e OH^- e precipita como $CaCO_3$. Várias bombas de íons podem, potencialmente, criar o fluido alcalino, mas parece provável que a enzima Ca^{2+} - ATPase catalisa a $Ca^{2+}/2H^+$ através da membrana de troca calcificante (ADKINS et al, 2003).

McConnaughey (1991) e McConnaughey e Falk (1991) exploraram essas ideias utilizando o calcário da alga de água doce *Chara corallina*. Essa alga frequentemente desenvolve alternadamente, zonas calcárias (alcalino) e

zonas não calcárias (ácido) de poucos milímetros de largura, ao longo das superfícies exteriores das suas células gigantes.

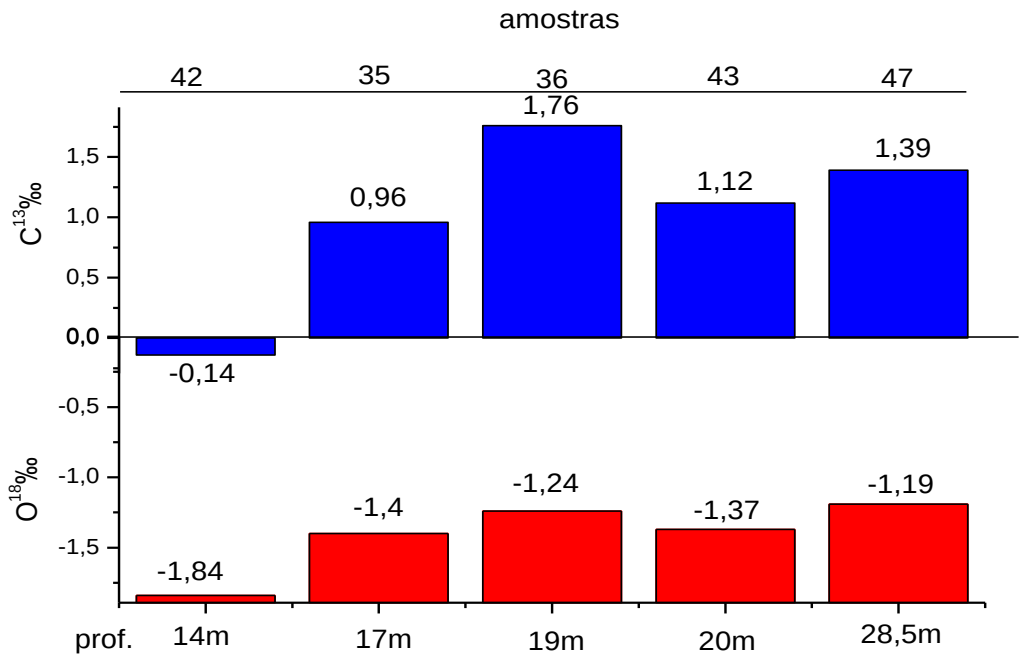
> Uma nova calcificação ocorre principalmente entre a célula e as incrustações de $CaCO_3$ existentes, com o aparecimento dos íons Sr^{2+} e $Mn^{2+,}$ atuando como marcadores de nova mineralização. A célula, por conseguinte, parece fornecer Ca^{2+} para o local de calcificação. O Ca^{2+} transporta antagonistas Gd^{3+} e La^{3+} que inibem a absorção de H^{+} nas superfícies calcárias, o que sugere que a absorção de prótons é acoplada ao transporte de Ca^{2+} (McCONNAUGHEY, 2003 p. 17).

Segundo McConnaughey (2003), as algas absorvem carbono em suas zonas não calcificadas e o movem para suas zonas de calcificação, de onde ele sai da célula. As soluções tampões que competem com o HCO_3^- para a protonação nas superfícies ácidas também o inibem, enquanto o tamponamento não pode concorrer com HCO_3^- para a doação de prótons nas superfícies alcalinas.

De acordo com McConnaughey (2003), os íons Sr^{2+}, Mn^{2+} e PO_4^{3-} que não precipitam facilmente com a formação de incrustações de $CaCO_3$, sugerindo que os ânions, $H_2PO_4^-$ e HCO_3^-, não chegam facilmente ao local de calcificação.

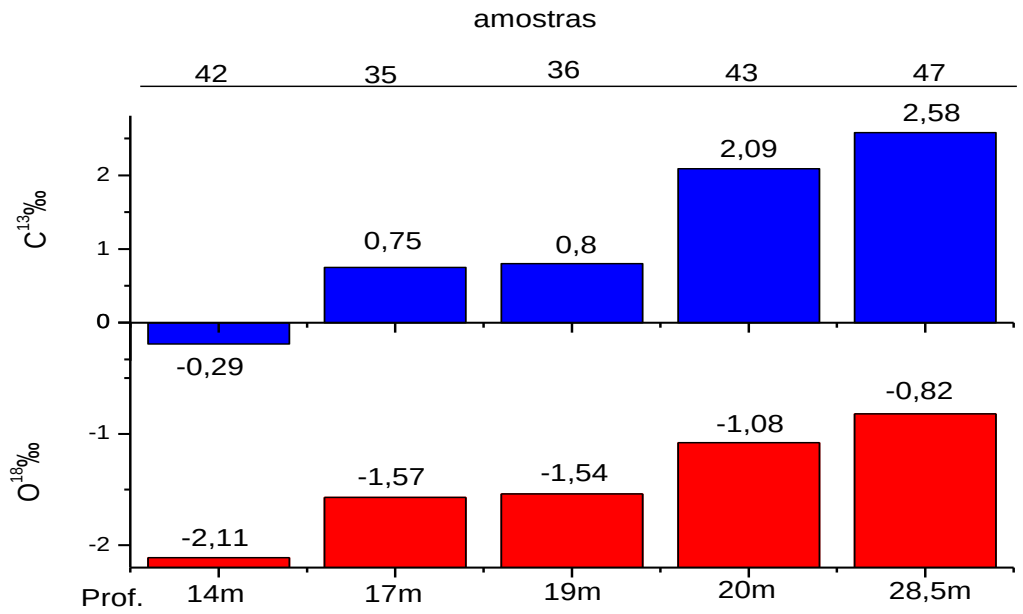
A secreção de prótons também parece promover a absorção de nutrientes (McCONNAUGHEY e WHELAN 1997; McCONNAUGHEY et al, 2000). A fisiologia provavelmente envolve co-transporte de NO_3^-, NO_2^- e de PO_4^{3-} com prótons e solubilização e a redução do Fe^{3+} em microambientes ácidos.

Figura 45 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos da **crosta** do cruzeiro 1.



Fonte: O autor.

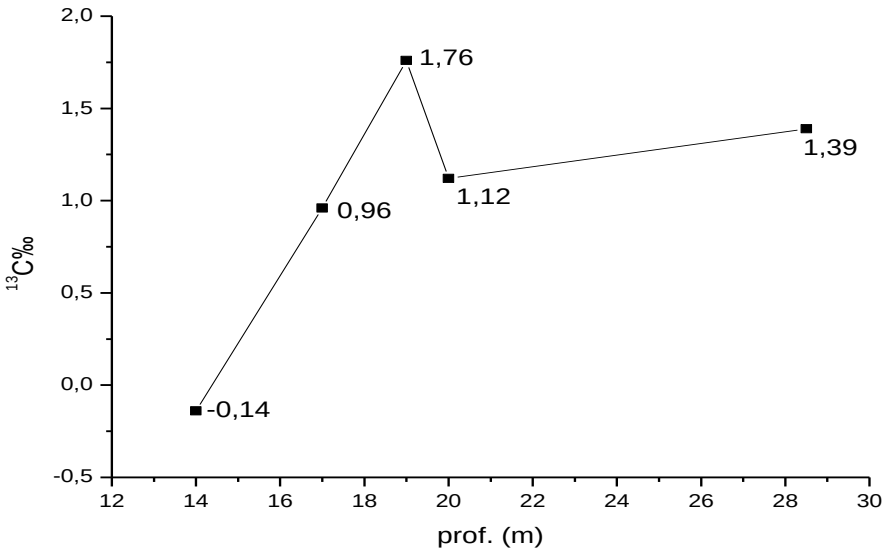
Figura 46 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos do **núcleo** do cruzeiro 1.



Fonte: O autor.

O gráfico 3 mostra a profundidade (m) e $\delta^{13}C_{PDB}$ na crosta das algas calcárias e observamos que na amostra 42 tivemos o menor valor de $\delta^{13}C_{PDB}$ = -0,14‰ na profundidade de 14m. Os demais valores não seguiram um padrão de aumento com a profundidade.

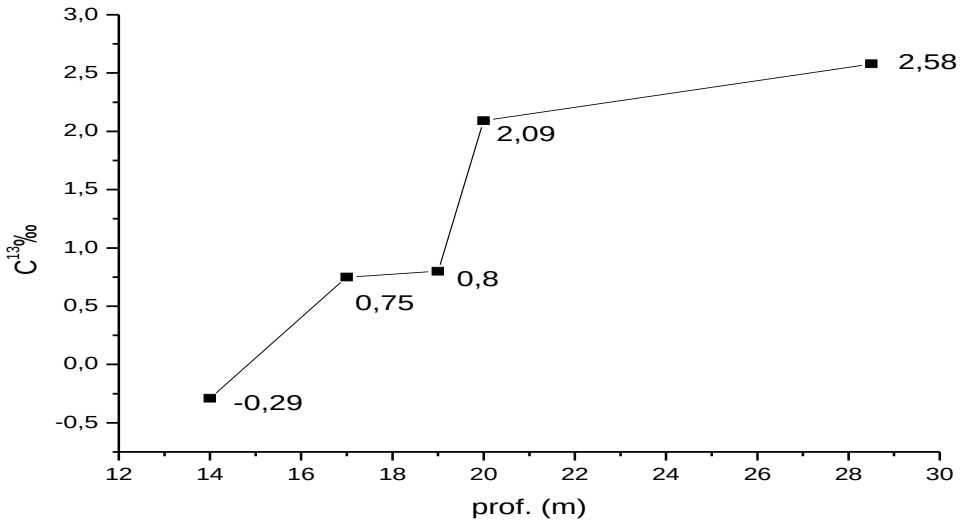
Gráfico 3 - $\delta^{13}C_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

No gráfico 4 mostra relação entre a profundidade (m) e $\delta^{13}C_{PDB}$ no núcleo das algas calcárias e observamos que na amostra 42 tivemos o menor valor de $\delta^{13}C_{PDB}$= -0,29‰ na profundidade de 14m e os demais valores aumentaram de acordo com a profundidade.

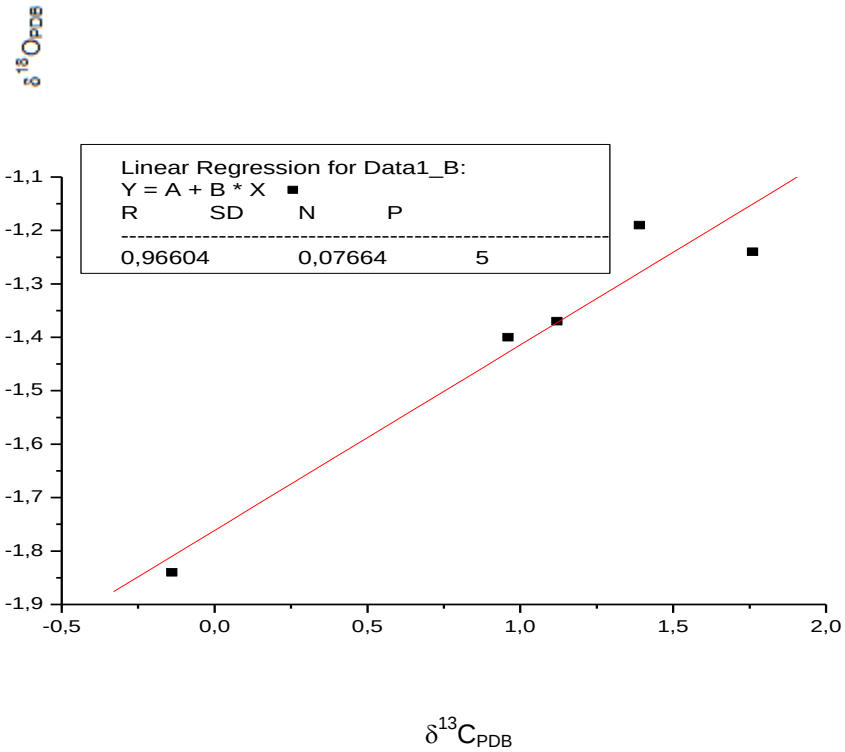
Gráfico 4 - $\delta^{13}C_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

No gráfico 5 temos a regressão linear entre o $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ para a crosta mostrando um ótima relação funcional.

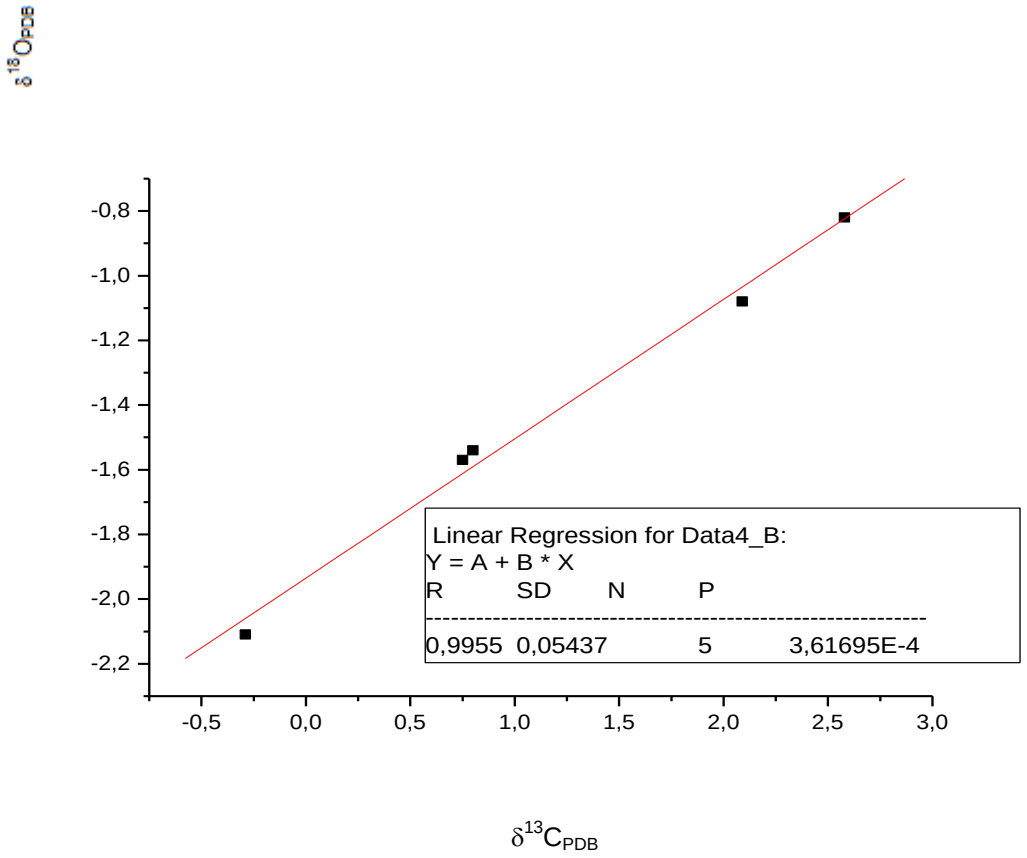
Gráfico 5 – Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ da **crosta** no **cruzeiro 1**.



Fonte: O autor.

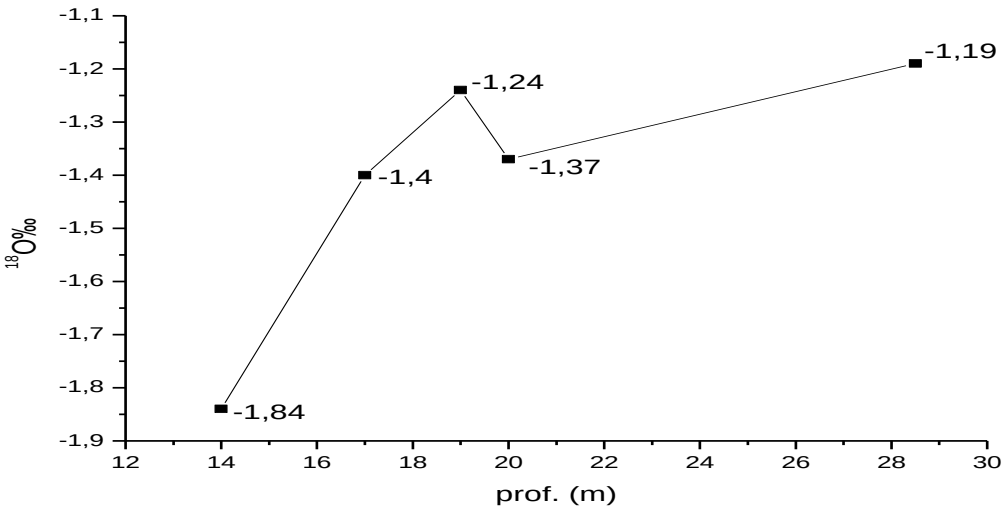
No gráfico 6 temos a regressão linear entre o $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ para o núcleo mostrando um ótima relação funcional.

Gráfico 6 – Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ do **núcleo** no **cruzeiro 1**.



Fonte: O autor

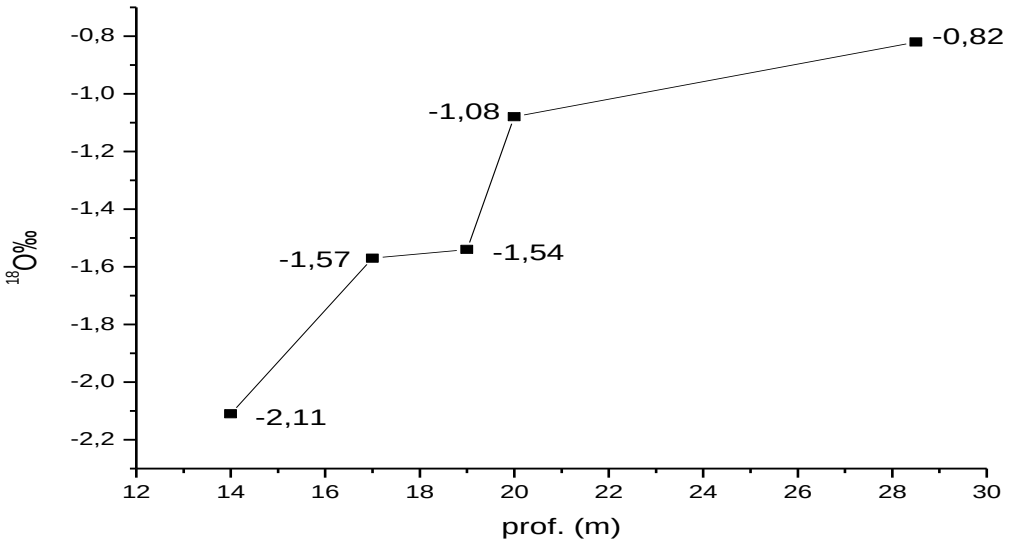
Gráfico 7 - $\delta^{18}O_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

No gráfico 8 temos a correlação à profundidade (m) e $\delta^{18}O_{VPDB}$ no núcleo das algas calcarias e observamos que na amostra 42 tivemos o menor valor de $\delta^{18}O_{VPDB}$= -2,11‰ na profundidade de 14m e os demais teores aumentaram proporcionalmente com o aumento da profundidade.

Gráfico 8 - $\delta^{18}O_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

Tabela 10 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ nas amostras de acordo com região estudada do **cruzeiro** 2.

Amostras	**$\delta_{13}C_{PDB}$**	**$\delta_{18}O_{PDB}$**	**$\delta_{18}O_{VSMOW}$**	**Prof. (m)**
49 crosta	0,87	-1,56	31,66	15,5
53 crosta	2,67	-0,98	29,85	38
54 crosta	3,08	-0,53	30,63	35
57 crosta	2,14	-0,61	30,71	17,5
59 crosta	1,16	-1,95	32,05	13
61 crosta	2,63	-0,90	29,93	20
66 crosta	2,51	-1,01	29,82	16,5
Mín/Média±sd/Máx	**0,87/2,15±0,83/3,08**	**-1,95/-1,08±0,51/-0,53**		
Amostras	**$\delta^{13}C_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{VSMOW}$**	**Prof. (m)**
49 núcleo	1,16	-1,57	31,67	15,5
53 núcleo	3,15	-0,70	30,14	38
54 núcleo	3,87	-0,83	29,27	35
57 núcleo	3,23	-0,28	29,82	17,5
59 núcleo	3,18	-0,87	30,97	13
61 núcleo	1,99	-1,19	29,63	20
66 núcleo	3,06	-0,75	30,09	16,5
Mín/Média±sd/Máx	**1,16/2,81±0,91/3,87**	**-1,57/-0,88±0,40/-0,28**		

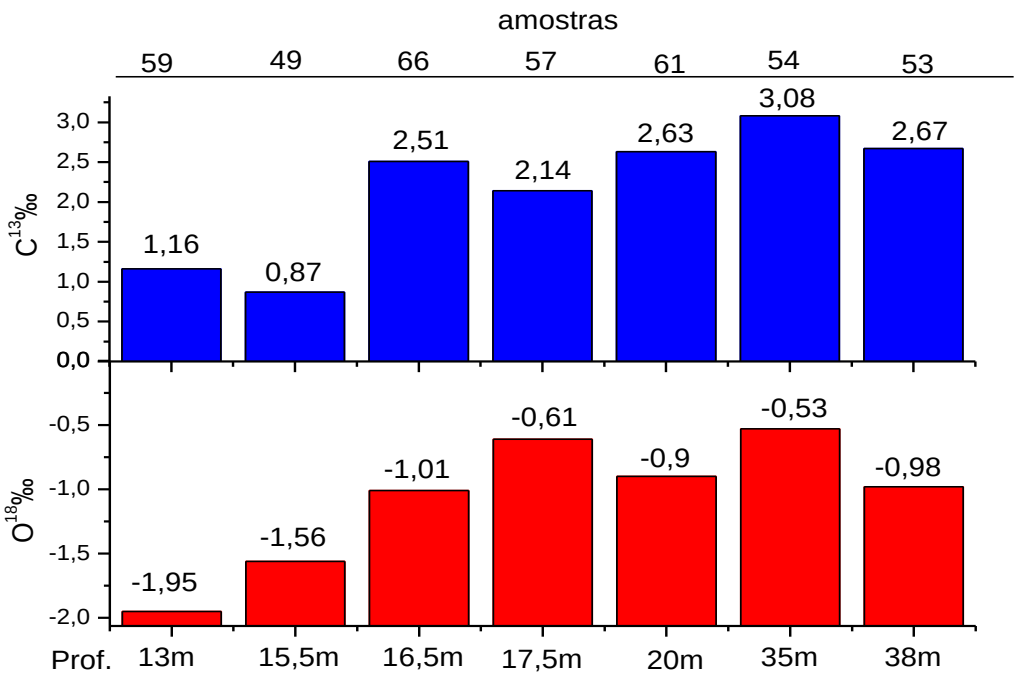
Fonte: O autor.

No **cruzeiro** 2, a figura 47 (com amostras ordenadas com a profundidade crescente) mostra a variação $\delta^{13}C_{PDB}$ de +0,87‰ a +3,08‰ (em função da profundidade) para a crosta dos rodolitos carbonáticos analisados.

Com relação aos núcleos, figura 47, os teores de $\delta^{13}C_{PDB}$ variaram de +1,16‰ a +3,87‰ (em função da profundidade). Podemos observar que nesta expedição, o maior valor de $\delta^{13}C_{PDB}$ foi encontrado no núcleo de uma das amostras. Todas as amostras, na crosta e no núcleo, apresentaram valores negativos nos teores de $\delta^{18}O_{VPDB}$ indicando tendência da hidratação do gás carbônico molecular.

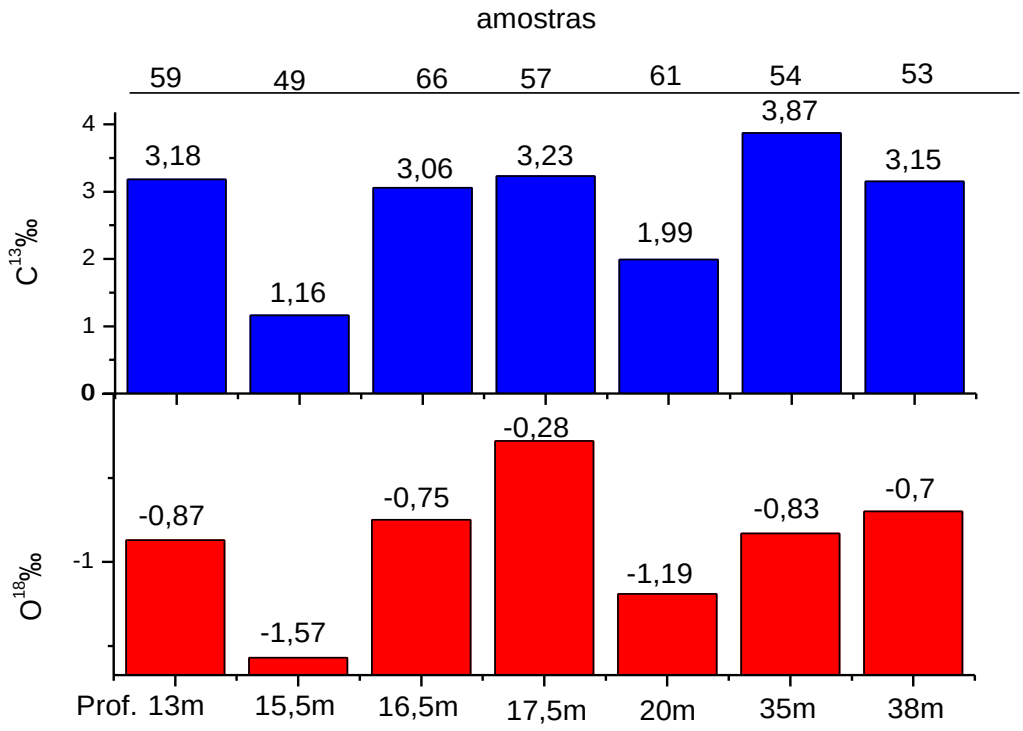
Para entender estes valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ que tendem a positivos encontrados neste trabalho atribuímos estes valores as mesmas observações feitas por Adkins et al. 2003 que observaram que quando há formação de mais bicarbonato na água do mar em função do pH, acima de 8,7 temos valores determinados na faixa de +2‰ a +4‰ de $\delta^{13}C_{PDB}$.

Figura 47 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos da **crosta** do cruzeiro 2.



Fonte: O autor.

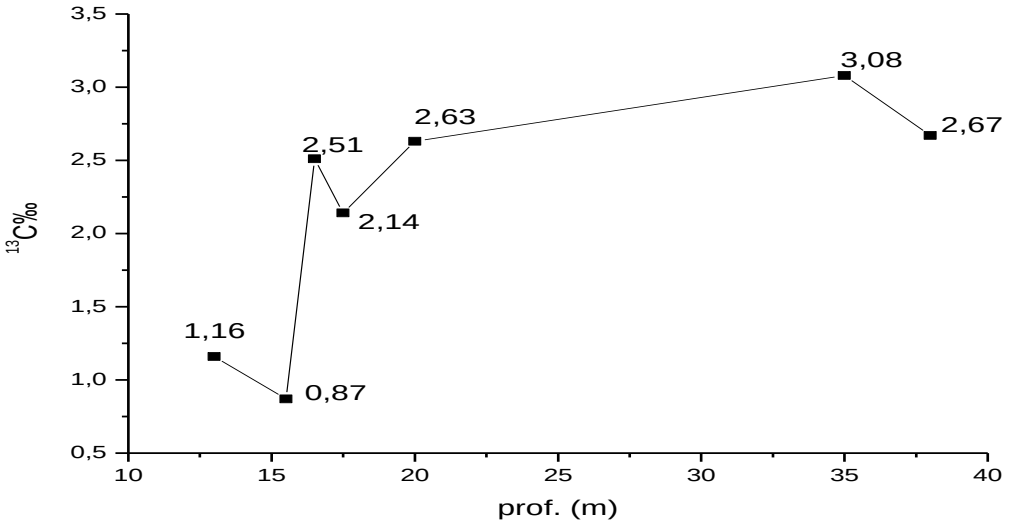
Figura 48 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos do **núcleo** do **cruzeiro** 2.



Fonte: O autor.

O gráfico 9 mostra a profundidade (m) e $\delta^{13}C_{PDB}$ na crosta das algas calcárias e observamos que a amostra 54 teve o maior teor de $\delta^{13}C_{PDB}$= +3,08‰ na profundidade de 35m apesar de não ser a maior profundidade nesta expedição. Os demais teores não seguiram padrão $\delta^{13}C_{PDB}$ com a profundidade.

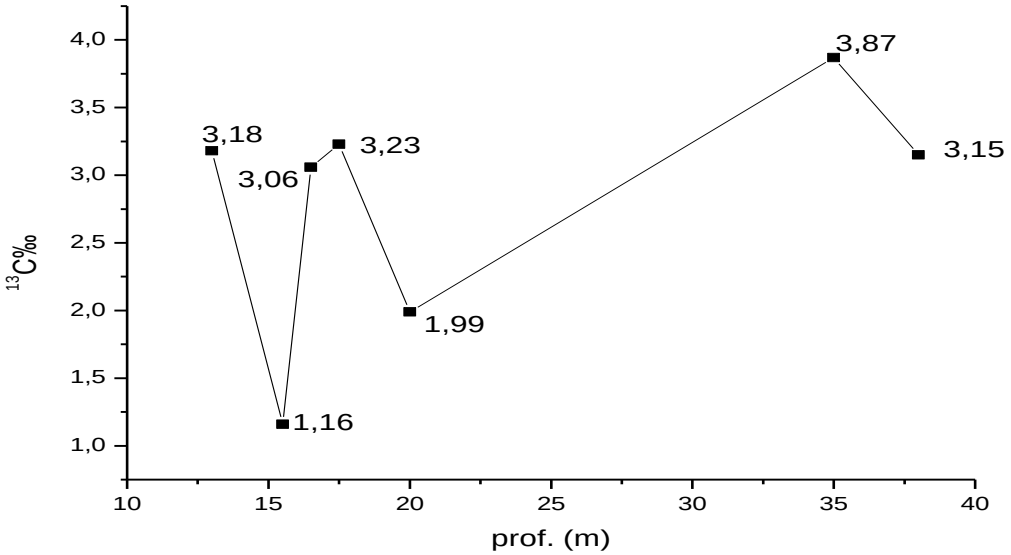
Gráfico 9 - $\delta^{13}C_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

O gráfico 10 mostra a profundidade (m) e $\delta^{13}C_{PDB}$ no núcleo das algas calcárias. Observa-se que na amostra 54 tivemos o maior valor de $\delta^{13}C_{PDB}$ =+3,87‰ na profundidade de 35m. Os demais valores não seguiram padrão de $\delta^{13}C_{PDB}$ com o aumento da profundidade. Amostra 54 apresentou os maior valor de $\delta^{13}C_{PDB}$ tanto na crosta e no núcleo indicando mesma formação cinética na formação do $CaCO_3$.

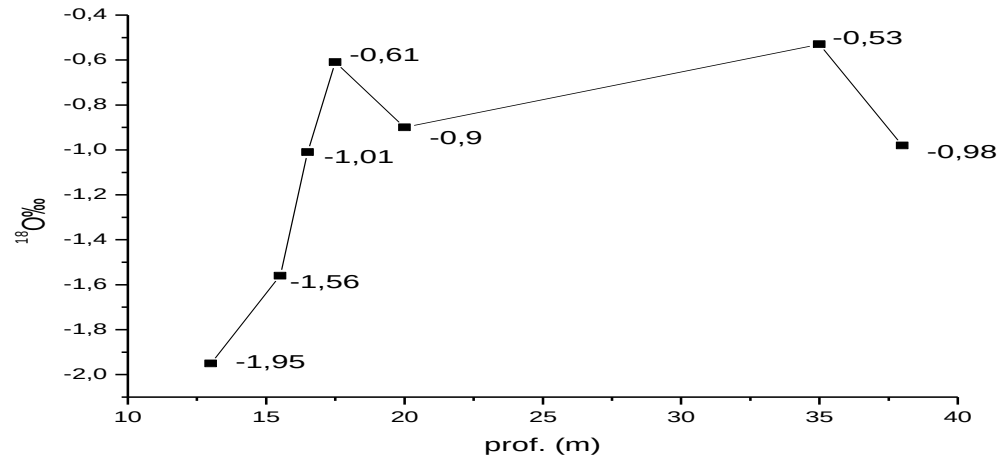
Gráfico 10 - $\delta^{13}C_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

O gráfico 11 mostra a profundidade (m) e $\delta^{18}O_{VPDB}$ na crosta das algas calcárias e observamos que na amostra 59 tivemos o menor valor de $\delta^{18}O_{PDB}$= –1,95‰ na profundidade de 13m. Os demais valores não seguiram padrão de aumento com a profundidade na crosta.

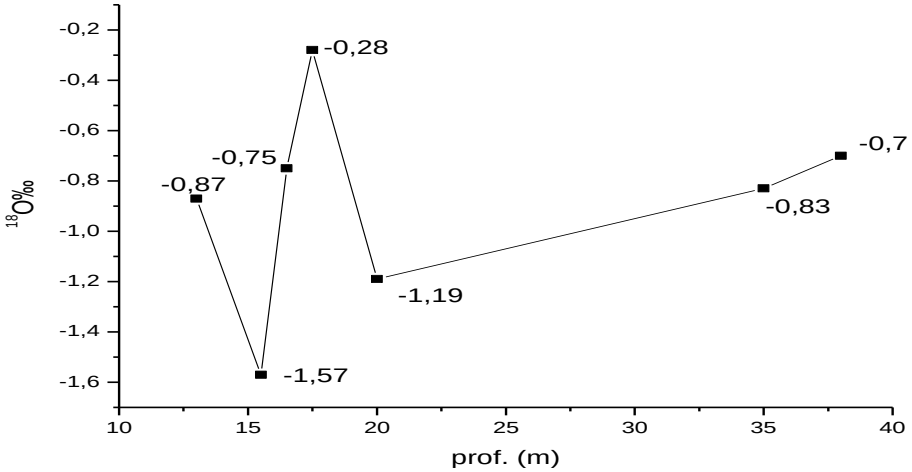
Gráfico 11 - $\delta^{18}O_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

O gráfico 12 mostra a profundidade (m) e $\delta^{18}O_{VPDB}$ no núcleo das algas calcárias e observamos que valores de $\delta^{18}O_{PDB}$ não seguiram padrão nenhum com o aumento da profundidade.

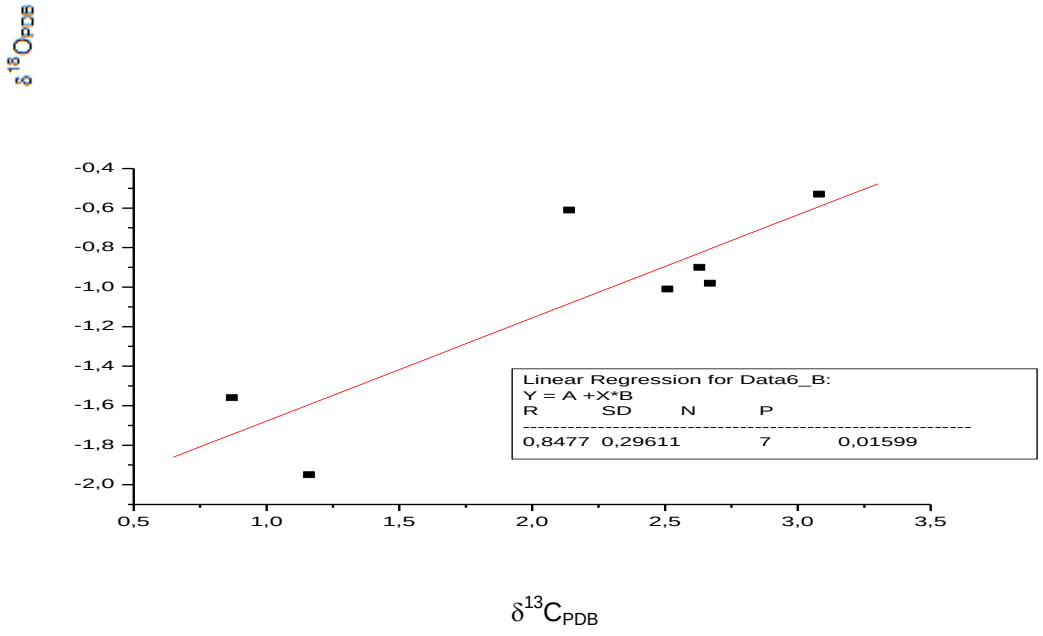
Gráfico 12 - $\delta^{18}O_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

No gráfico 13 temos a regressão linear entre o $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ para o crosta do **cruzeiro 2** mostrando uma ótima relação funcional.

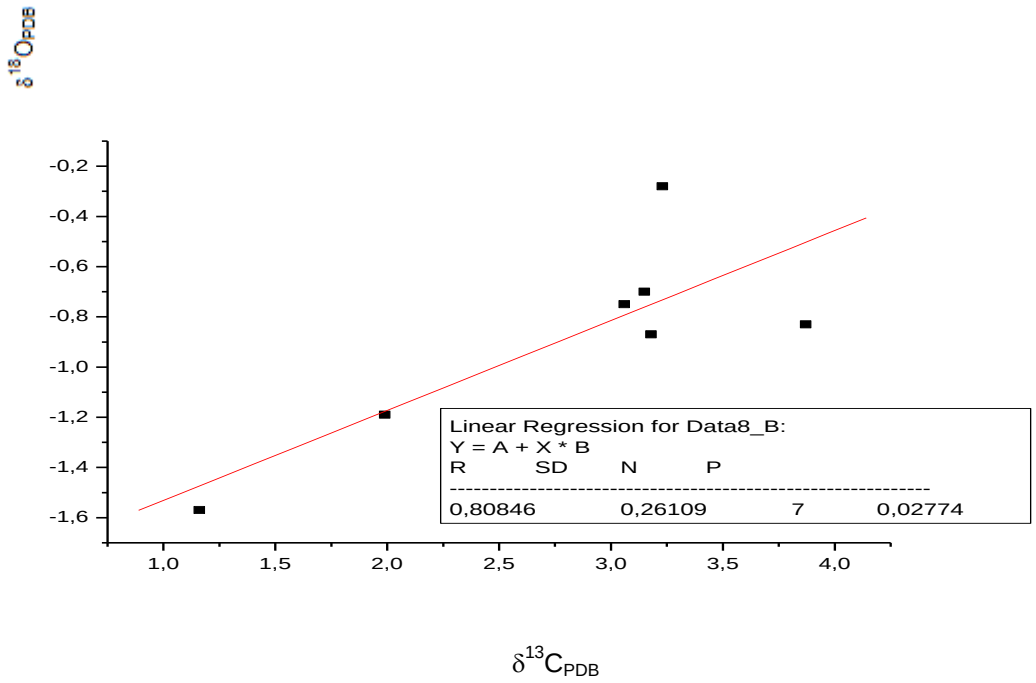
Gráfico 13 – Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ da **crosta** no **cruzeiro 2**.



Fonte: O autor.

No gráfico 14 temos a regressão linear entre o $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ para o núcleo do **cruzeiro 2** mostrando uma ótima relação funcional.

Gráfico 14 – Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ do **núcleo** no **cruzeiro 2**.



Fonte: O autor.

Tabela 11 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{PDB}$ nas amostras de acordo com região estudada do **cruzeiro** 3.

Amostras	**$\delta^{13}C_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{VSMOW}$**	**Prof. (m)**
03 crosta	2,25	-0,46	30,39	70
06 crosta	-0,15	-1,44	29,37	313
09 crosta	1,94	-0,76	30,08	303
13 crosta	1,26	-1,04	29,79	153
17 crosta	1,09	-1,17	29,65	163
20 crosta	2,85	-0,86	29,97	60,3
21 crosta	1,25	-1,69	29,12	22
22 crosta	2,86	-5,1	25,00	18
23 crosta	2,89	-2,33	27,77	10
24 crosta	2,02	-0,66	30,76	13
25 crosta	3,18	-0,86	30,96	71
Mín/Média±sd/Máx	**-0,15/1,95±1,01/3,18**	**-5,1/-1,49±1,31/-0,46**		
Amostras	**$\delta^{13}C_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{PDB}$**	**$\delta^{18}O_{VSMOW}$**	**Prof. (m)**
03 núcleo	2,47	-0,45	30,55	70
06 núcleo	2,34	-0,71	30,12	313
09 núcleo	2,39	-0,71	30,13	303
13 núcleo	2,77	-0,85	29,99	153
17 núcleo	1,66	-1,78	29,03	163
20 núcleo	2,92	-0,01	30,85	60,3
21 núcleo	-0,42	-3,72	27,02	22
22 núcleo	3,13	-0,36	31,23	18
23 núcleo	2,15	-6,4	23,70	10
24 núcleo	2,81	-2,13	27,97	13
25 núcleo	3,52	-0,62	30,72	71
Mín/Média±sd/Máx	**-0,42/2,34±1,04/3,52**	**-6,4/-1,61±1,91/-0,01**		

Fonte: O autor.

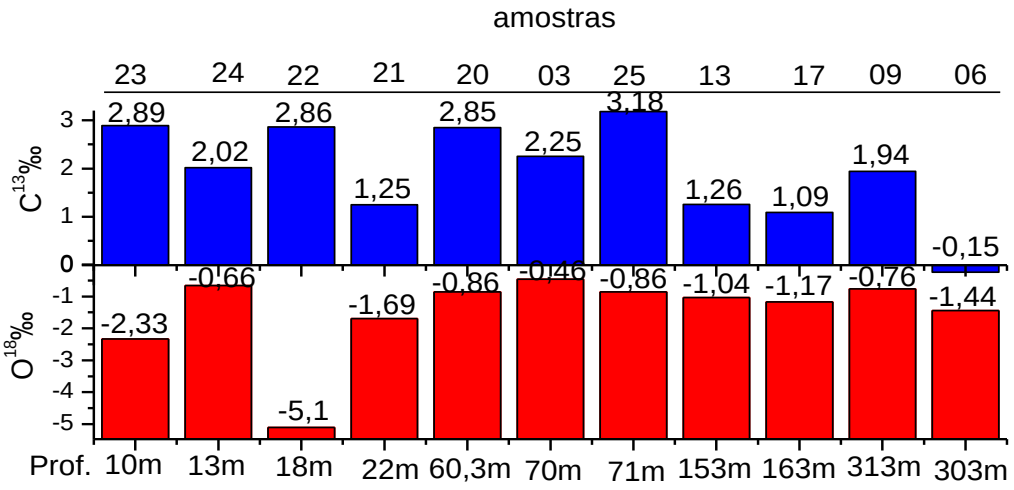
No **cruzeiro** 3, figura 49, os teores de $\delta^{13}C_{PDB,}$ para a crosta, variaram de -0,15‰ a +2,89‰ em função da profundidade.

Com a relação aos núcleos, figura 50, $\delta^{13}C_{PDB}$ variou de -0,42‰ a +3,52‰ em função da profundidade.

Os valores negativos de $\delta^{13}C_{PDB}$ encontrados para esta expedição é oriundo do aporte de mais CO_2 molecular dentro da membrana onde ocorre os efeitos cinéticos descritos por ADKINS *et. al* 2003. Para os valores positivos de $\delta^{13}C_{PDB}$ temos a formação de CID das dentro das membranas dessas algas calcárias.

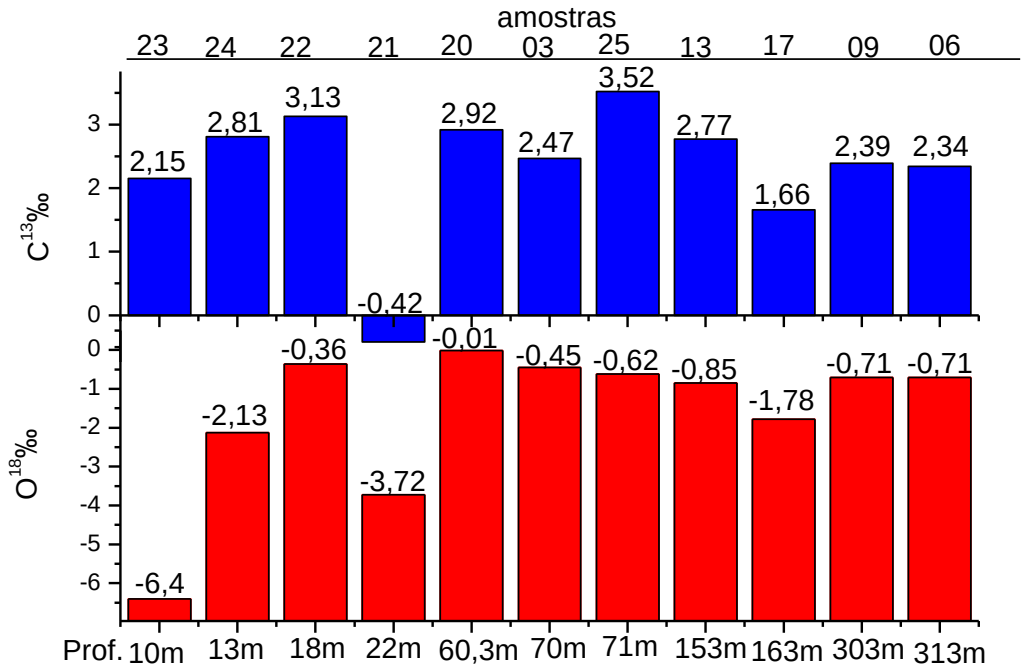
Já para os valores de $\delta^{18}O_{VPDB}$ na crosta, figura 50, variou de -5,1‰ a -0,46‰ mostrando a forte hidratação do CO_2 molecular.

Figura 49 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{VPDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos da **crosta** do cruzeiro 3.



Fonte: O autor.

Figura 50 - $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{VPDB}$ de carbonatos de algas calcárias extraídos dos **núcleos** do cruzeiro 3.



Fonte: O autor.

Segundo Becker (2001), os valores de pH nas profundidades pesquisadas variaram de acordo com a quadro 5.

Quadro 5 - Valores médios, mínimos e máximos do pH

Profundidade	pH - 1998		
	Mín	Média±sd	Máx
Superfície	7,90	8,17±0,13	8,44
50% de luminosidade	7,90	8,16±0,12	8,51
1% de luminosidade	7,83	8,13±0,10	8,35
Início da Termoclina Sazonal	7,83	8,14±0,12	8,42
Meio da Termoclina Sazonal	7,60	8,02±0,14	8,28
Final da Termoclina Sazonal	7,70	7,90±0,12	8,20
Final da Termoclina	6,70	7,79±0,19	8,20

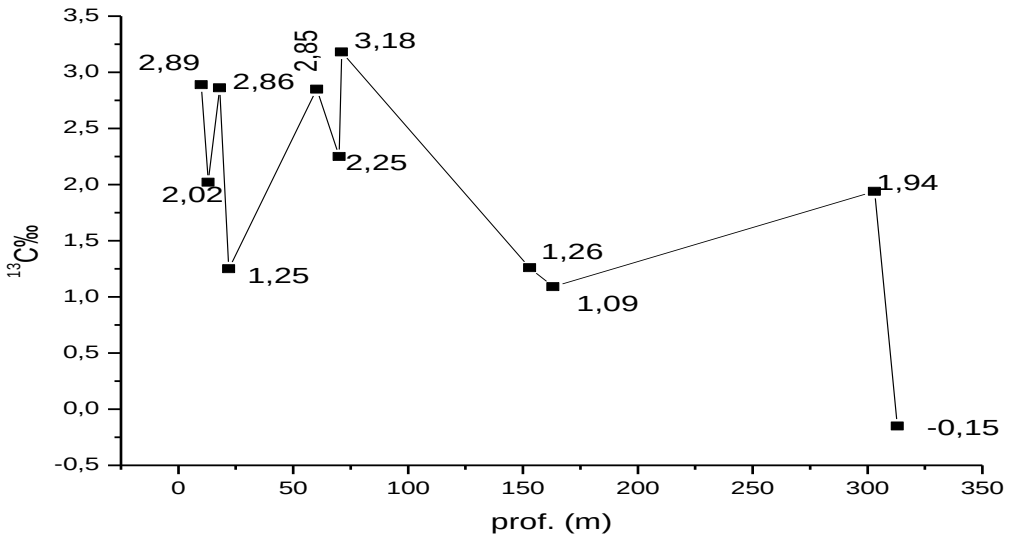
Fonte: BECKER (2001).

O pH predominante para que o CO_2 sofra hidroxilação, é de pH > 8,4. Neste pH muitos íons cálcio biológicos estão biodisponíveis e evidentemente a cinética associada à hidroxilação do CO_2 pode predominar dentro de um cenário biológico de calcificação.

Os corais do fundo mar de Adkins (2003), ilustram como a composição isotópica esquelética provavelmente responde menos ao pH do ambiente do que no sítio da calcificação. Os tipos de modelagem mostram como o pH no local de calcificação provavelmente afeta o fluxo de CO_2 para o local de calcificação, onde o CO_2 reage e sua contribuição para o esqueleto ocorre com a supersaturação de $CaCO_3$, e taxa de equilíbrio de O^{18} entre CID e H_2O. Apesar dos muitos processos afetados pelo pH no local da calcificação, ainda não podemos seguramente usar os dados geoquímicos para inferir este parâmetro.

O gráfico 15 mostra a profundidade (m) e $\delta^{13}C_{PDB}$ na crosta das algas calcárias e observamos que a amostra 23 teve o maior teor de $\delta^{13}C_{PDB}$ +2,89‰ na profundidade de 10m. Os demais valores não seguem padrão com o aumento da profundidade.

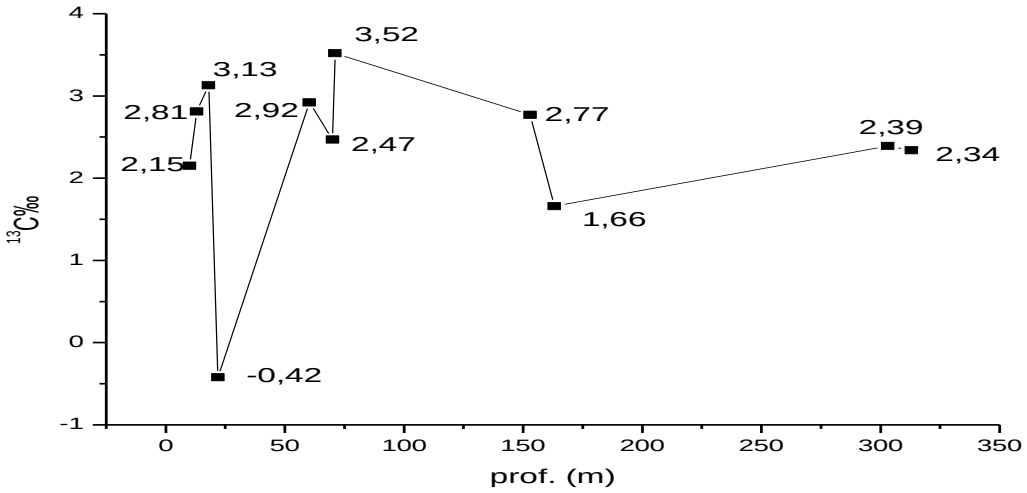
Gráfico 15 - $\delta^{13}C_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

O gráfico 16 mostra a profundidade (m) e $\delta^{13}C_{PDB}$ no núcleo das algas calcárias e observamos que a amostra 23 teve o maior teor de $\delta^{13}C_{PDB}$ +3,13‰ na profundidade de 10m. Seguindo o mesmo padrão dos teores de $\delta^{13}C_{PDB}$ encontrados na crosta.

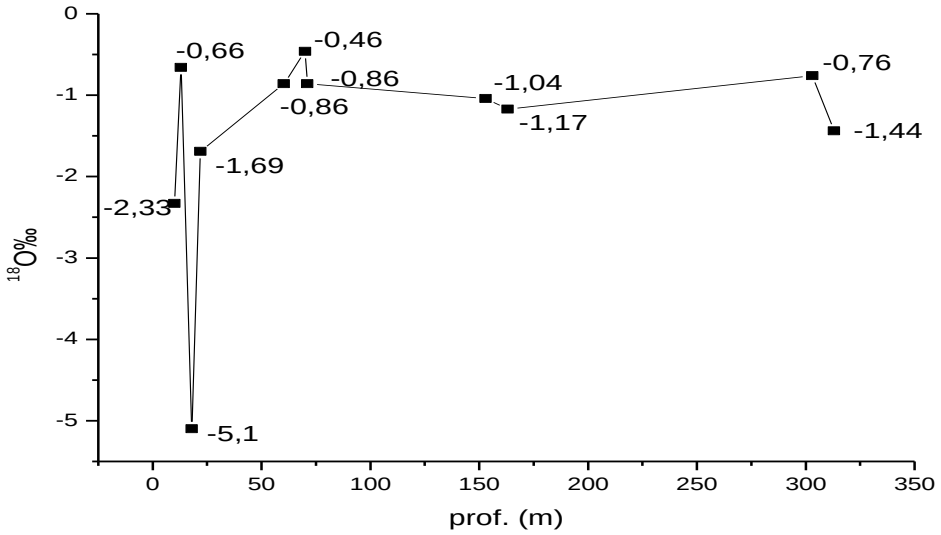
Gráfico 16 - $\delta^{13}C_{PDB}$ no **núcleo** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

O gráfico 17 mostra a profundidade (m) e $\delta^{18}O_{VPDB}$ na crosta das algas calcárias não segue padrão algum em função da profundidade.

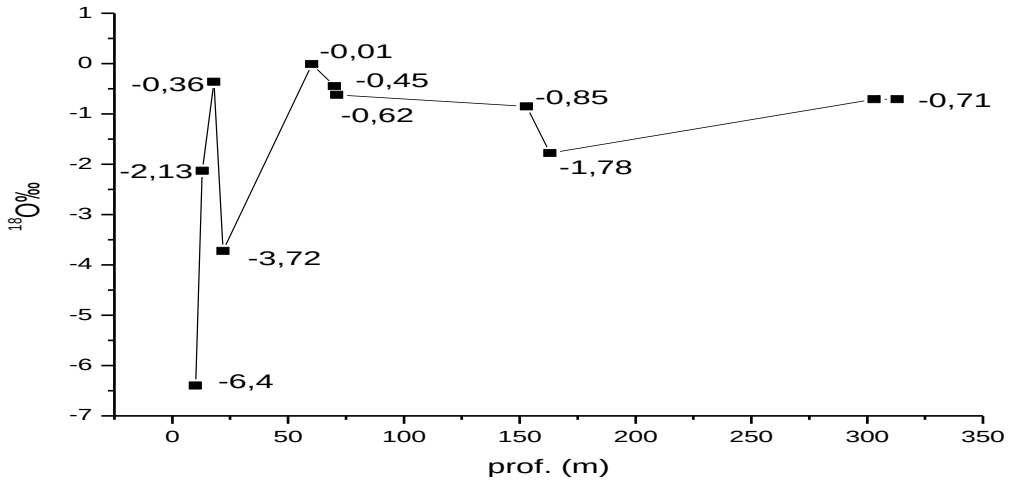
Gráfico 17 - $\delta^{18}O_{PDB}$ na **crosta** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

O gráfico 18 mostra a profundidade (m) e $\delta^{18}O_{VPDB}$ no núcleo das algas calcárias seguindo o mesmo padrão para os teores de $\delta^{18}O_{VPDB}$ encontrados na crosta.

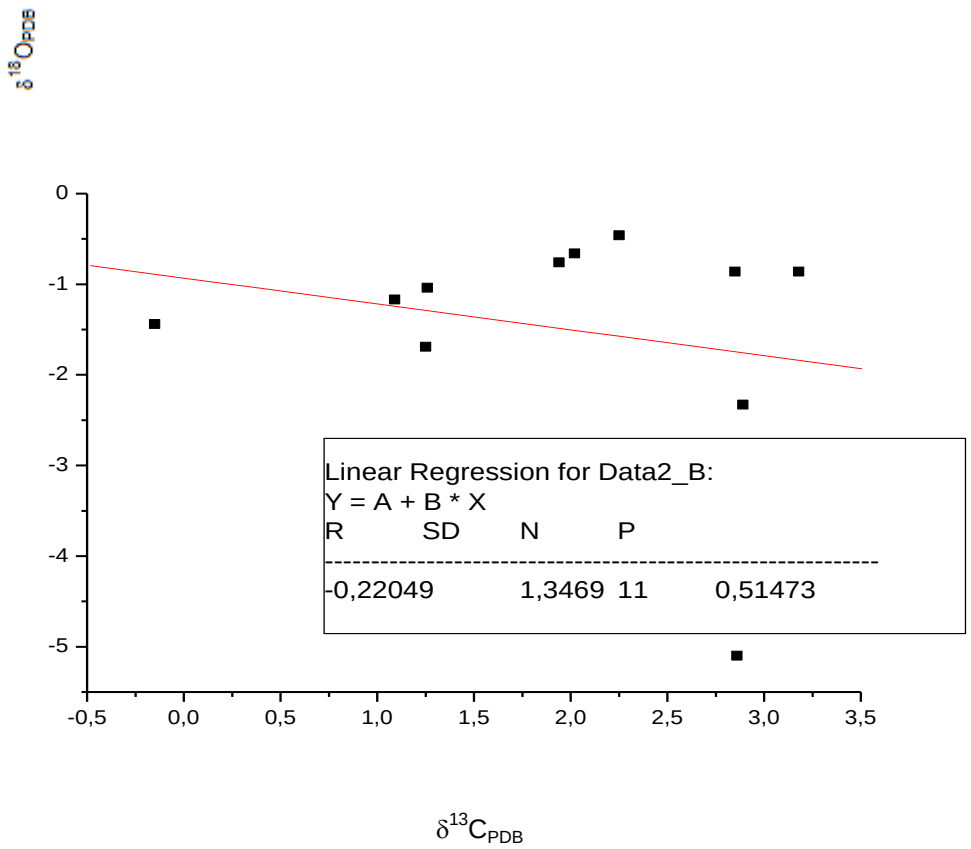
Gráfico 18 - $\delta^{18}O_{PDB}$ **núcleo** versus profundidade (m).



Fonte: O autor.

No gráfico 19 temos a regressão linear entre o $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ para crosta do **cruzeiro 3** mostrando uma relação regular funcional.

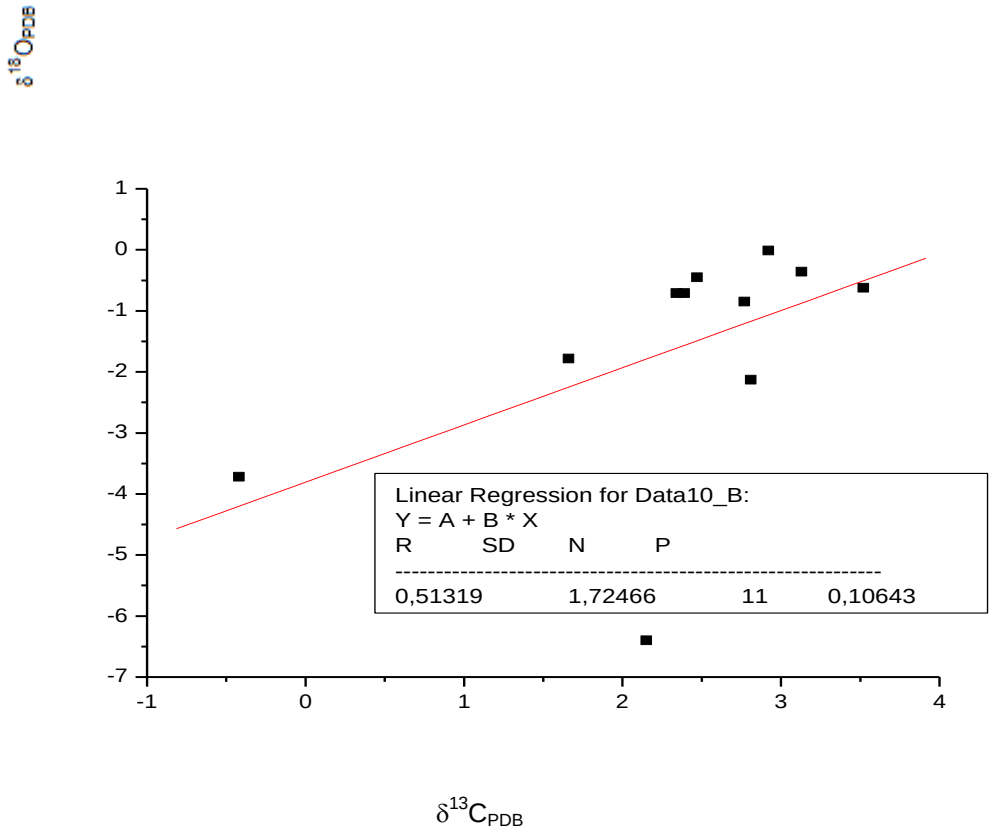
Gráfico 19 – Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ da **crosta** no **cruzeiro 3**.



Fonte: O autor.

No gráfico 20 temos a regressão linear entre o $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ no núcleo do **cruzeiro 3** mostrando uma relação moderada funcional.

Gráfico 20 – Regressão linear $\delta^{18}O_{PDB}$ versus $\delta^{13}C_{PDB}$ do **núcleo** no **cruzeiro 3**.



Fonte: O autor.

Segundo Manso et al (2004), os resultados de isótopos para o fracionamento de carbono e oxigênio constatou que houve um aumento dos valores $\delta^{13}C_{PDB}$ e $\delta^{18}O_{VPDB}$ com o aumento das profundidades, mas não seguiu padrão bem definido.

Estudos realizados por Shinn (1969) constatou a ocorrência de aragonita em seu material de estudo e sua composição isotópica para δO^{18} variou entre +0,7‰ a -2,3‰ e de $\delta^{13}C_{PDB}$ entre +2,2‰ a -4,5‰.

Na nossa pesquisa foram observados que os teores de $\delta^{13}C_{PDB}$ quando obtemos valores positivos para a crosta também encontramos no núcleo, isto é devido à incorporação $\delta^{13}C_{PDB}$ de bicarbonato marinho, com tendência a formação de $CaCO_3$ e para valores negativos, crosta e núcleo

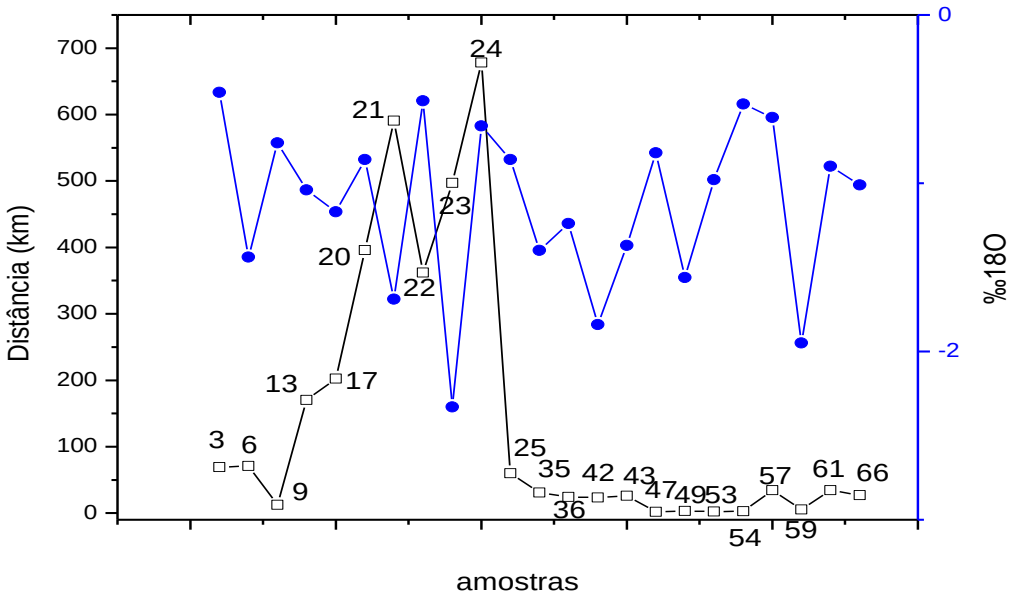
acompanharam a mesma tendência na sua formação devido à incorporação de CO_2 atmosférico.

Já para todas as amostras pesquisadas, sem esquecer-se de mencionar que através de outras técnicas analíticas, empregadas no nosso trabalho encontramos aragonita na maioria das estruturas calcificadas das algas assim como a calcita e todos os valores de δO^{18} foram negativos tanto para a crosta e núcleo.

Nos gráficos que se seguem mostra o δO^{18} e a distância (km) da costa dos pontos amostras: 3, 6, 9, 13, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 35, 36, 42, 43, 47, 49, 53, 54, 57, 59, 61 e 66.

O gráfico 21 mostra δO^{18}‰ obtidos na crosta com a distância em kilômetros (km) dos amostrados em relação ao continente.

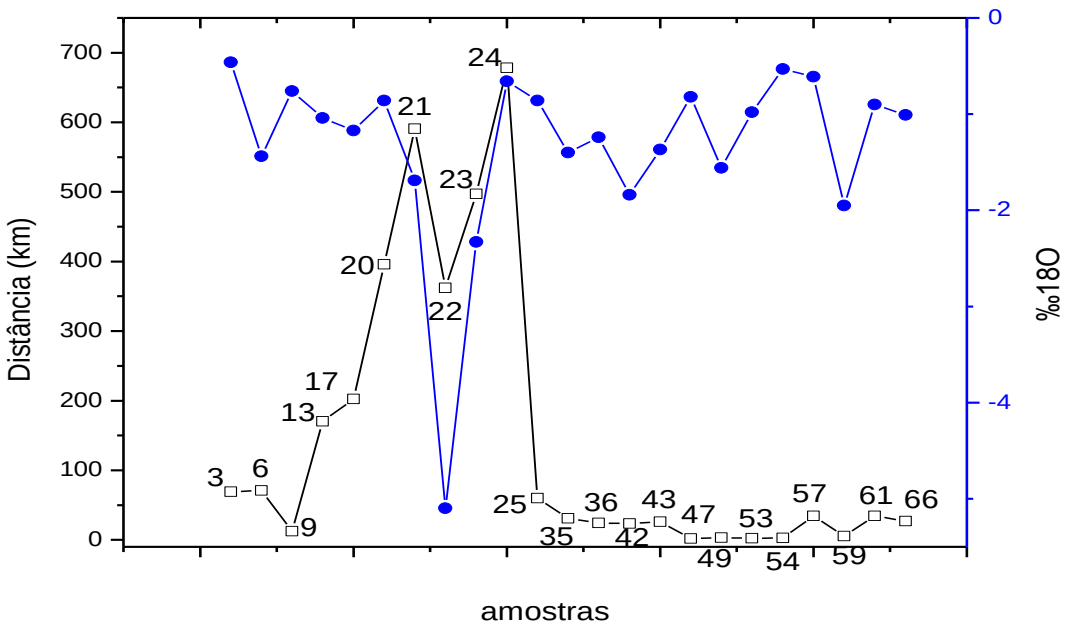
Gráfico 21 - δO^{18} ‰ da **crosta** e a distância (km) em relação à costa.



Fonte: O autor.

O gráfico 22 mostra $\delta O^{18}‰$ obtidos no núcleo com a distância em kilômetros (km) dos amostrados em relação ao continente.

Gráfico 22 - δO^{18} ‰ do **núcleo** e a distância (km) em relação à costa.



Fonte: O autor.

Quando ocorre uma lenta precipitação de carbonato de cálcio, como acontece durante a formação de conchas calcárias de moluscos, o conteúdo de $\delta O^{18}‰$ de carbonato formado depende do conteúdo de $\delta O^{18}‰$ e da temperatura da água, de modo que a diferença entre os valores de $\delta O^{18}‰$ de carbonato e da água é determinada somente pela temperatura (MOOK, 1968).

8.7.2. Cálculo de temperaturas

Segundo Faure (1986), a determinação da temperatura a partir de isótopos de oxigênio é baseada no fato que a composição isotópica do oxigênio no carbonato de cálcio $(^{18}O/O^{16})_C$ (calcita ou aragonita) difere da água do mar $(^{18}O/O^{16})_w$ a partir da qual precipitou sob condições de equilíbrio. Isto resulta em uma troca isotópica entre o carbonato e água do mar, onde a composição

isotópica do carbonato $(\delta^{18}O)_c$ é dependente da temperatura de formação do mesmo.

O mesmo autor afirma que a dependência do $\delta^{18}O$ da temperatura foi determinada experimentalmente por Epstein, et al (1953). O cálculo da temperatura pode ser feito através da equação de CRAIG (1965):

$T(^oC) = 16,9 – 4,2x(\delta_{PDB} - \delta_{SMOW}) + (\delta_{PDB} - \delta_{SMOW})^2$, para materiais calcíticos.

Ainda segundo Fraure (1986), nos oceanos, o valor médio de $\delta^{18}O$ da água do mar é de $–0,08‰_{SMOW}$.

O cálculo das temperaturas da água do mar a partir da composição isotópica do oxigênio das crostas e do núcleo das algas calcárias, especificadas nas tabelas abaixo, foi feito com base na equação de CRAIG 1965.

Análises de $\delta^{18}O$ a partir de algas calcárias, particularmente a partir de *Halimeda sp*., fragmentos de sedimentos, têm sido utilizados para encontrar evidências de flutuações de temperatura de água durante o Holoceno (HOLMES, 1982).

Essencialmente, como não podemos medir diretamente temperaturas em tempos pretéritos, o registro de paleocarbonatos através de $\delta^{18}O$ preservados em sedimentos pode ser usado para inferir essas temperaturas.

As análises de $\delta^{18}O$, tabela 12, variaram de -1,84‰ a -1,19‰ com as respectivas temperaturas de 22,8°C a 27,4°C para a crosta dessas algas calcárias que pertence à espécie *Lithothamnium sp.*

Tabela 12 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio da **crosta** da alga calcária **cruzeiro** 1.

Amostras	$\delta^{18}O_{PDB}$	Prof. (m)	T (ºC)	Espécie
36	-1,24	19	23,1	*Litho sp.*
35	-1,4	17	24,2	*Litho sp.*
47	-1,19	28,5	22,8	*Litho sp.*
42	-1,84	14	27,4	*Litho sp.*
43	-1,37	20	24,0	*Litho sp.*

Fonte: O autor.

Analisando os teores de δ^{18}o, observamos que estes variaram de -2,11‰ a -0,82‰ com respectivas temperaturas de 20,6°C a 29,5°C para o núcleo e tivemos maior variação de temperatura de formação do carbonato em torno de 8,9°C.

Tabela 13 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio do **núcleo** da alga calcária **cruzeiro** 1.

Amostras	$\delta^{18}O_{PDB}$	Prof. (m)	T (ºC)	Espécie
36	-1,08	19	22,1	*Litho sp.*
35	-1,54	17	25,2	*Litho sp.*
47	-0,82	28,5	20,6	*Litho sp.*
42	-2,11	14	29,5	*Litho sp.*
43	-1,57	20	25,4	*Litho sp.*

Fonte: O autor.

No **cruzeiro 1** podemos observar que na amostra 42, crosta e núcleo, temos o menor valor de δ^{18}O à profundidade de 14m com temperaturas calculadas de 27,4°C e 29,5°C.

Nas amostras do **cruzeiro 2**, os teores de δ^{18}O, tabela 14, variaram de -1,95‰ a -0,53‰ com a temperatura de formação variando de 19°C a 28,3°C na crosta.

Tabela 14 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio da **crosta** da alga calcária **cruzeiro 2**.

Amostras	$\delta_{18}O_{PDB}$	Prof. (m)	T(ºC)	Espécie
49	-1,56	15,5	25,3	*Litho sp.*
53	-0,98	38	21,5	*Litho sp.*
54	-0,53	35	19,0	*Litho sp.*
57	-0,61	17,5	19,4	*Litho sp.*
59	-1,95	13	28,3	*Litho sp.*
61	-0,9	20	21,0	*Litho sp.*
66	-1,01	16,5	21,7	*Litho sp.*

Fonte: O autor.

Os teores de $\delta^{18}O$, tabela 15, variaram de -1,57‰ a -0,28‰ com a temperatura variando de 13,9°C a 25,4°C para a formação do núcleo.

Tabela 15 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio do **núcleo** da alga calcária **cruzeiro 2**.

Amostras	$\delta^{18}O_{PDB}$	Prof. (m)	T(ºC)	Espécie
49	-1,57	15,5	25,4	*Litho sp.*
53	-0,7	38	19,9	*Litho sp.*
54	-0,83	35	13,9	*Litho sp.*
57	-0,28	17,5	15,5	*Litho sp.*
59	-0,87	13	20,8	*Litho sp.*
61	-1,19	20	22,8	*Litho sp.*
66	-0,75	16,5	20,2	*Litho sp.*

Fonte: O autor.

Os teores de $\delta^{18}O$, tabela 16, variaram de -5,1‰ a -0,46‰ com a temperatura variando de 18,6°C a 63,2°C crosta.

Tabela 16 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio da **crosta** da alga calcária **cruzeiro 3**.

Amostras	$\delta^{18}O_{PDB}$	Prof. (m)	T(ºC)	Espécie
03	-0,46	70	18,6	*Litho sp.*
06	-1,44	313	24,5	*Litho sp.*
09	-0,76	303	20,2	*Litho sp.*
13	-1,04	153	21,9	*Litho sp.*
17	-1,17	163	22,7	*Litho sp.*
20	-0,86	60,3	20,8	*Litho sp.*
21	-1,69	22	26,3	*Litho sp.*
22	-5,1	18	63,2	*Litho sp.*
23	-2,33	10	31,4	*Litho sp.*
24	-0,66	71	19,7	*Litho sp.*
25	-0,86	71	29,7	*Litho sp.*

Fonte: O autor.

Os teores de $\delta^{18}O$, tabela 17, variaram de -6,4‰ a -0,01‰ com a temperatura variando de 18,2°C a 83,4°C tendo a maior variação de formação no núcleo.

Tabela 17 - Temperaturas calculadas a partir da composição isotópica do oxigênio do **núcleo** da alga calcária **cruzeiro 3**.

Amostras	$\delta^{18}O_{PDB}$	Prof. (m)	T(ºC)	Espécie
03	-0,45	70	18,6	*Litho sp.*
06	-0,71	313	19,9	*Litho sp.*
09	-0,71	303	19,9	*Litho sp.*
13	-0,85	153	20,7	*Litho sp.*
17	-1,78	163	26,9	*Litho sp.*
20	-0,01	60,3	16,6	*Litho sp.*
21	-3,72	22	45,4	*Litho sp.*
22	-0,36	18	18,2	*Litho sp.*
23	-6,4	10	83,4	*Litho sp.*
24	-2,13	71	29,7	*Litho sp.*
25	-0,62	71	29,9	*Litho sp.*

Fonte: O autor.

No nosso estudo as maiores temperaturas foram encontradas na crosta e núcleo da expedição 3 que estão situadas nos bancos oceânicos, estas temperaturas calculadas foram nas amostras: 21 (45,5°C), 22 (63,2°C) e 23 (83,4ºC). Estas altas temperaturas se deve a formação do local dessas algas calcárias, onde foram coletadas, que possuiu alta atividade vulcânica.

Segundo Stolkes, et al (2011) encontrou $\delta^{18}O$ da *Halimeda tuna* variando de -5,06‰ a -2,07‰ (média -3,36‰).

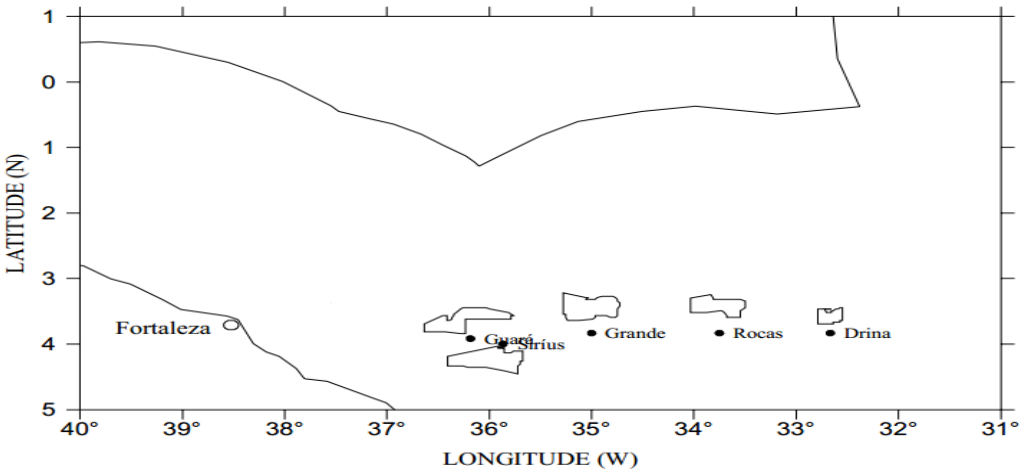
Também encontramos $\delta^{18}O$ menos enriquecido nas espécies de *Lithothamnium sp.* carbonáticas no nosso trabalho.

A entrada de água doce é um possível motivo para os valores baixos de $\delta^{18}O$ na água do mar (REN et al 2002). Assim, assinaturas de $\delta^{18}O$ para carbonatos de *H. tuna* relativamente leves podem ser indicativos de entrada de água doce para este sistema, talvez de frequentes chuvas fortes e potencialmente, através de fontes costeiras ou subterrâneas com níveis menores de $\delta^{18}O$, tais como o aquífero da Flórida, embora a entrada de águas subterrâneas não tenha sido identificado em estudo de fluxo de nutrientes (LLOYD, 1964; SWART et al 1996).

Como podemos ver na figura 52, a cadeia de Fernando de Noronha está localizada ente as latitudes de 3°S e 5°S e as longitudes de 32°W e 37°W, sendo seus principais representantes o Arquipélago de Fernando de Noronha e o Atol da Rocas, e como subordinados encontram-se os bancos Guará, Sírius, Grande e Drina.

Esta cadeia tem origem vulcânica, sendo que o vulcanismo que lhe deu origem tem cerca de 2 a 12 milhões de anos. A cobertura sedimentar, observada por Ottmann (1959), consiste em fragmentos de algas calcárias, dos tipos *Halimeda* e *Lithothanmium*.

Figura 51 – Localização dos Bancos Oceânicos da Cadeia de Fernando de Noronha.



Fonte: VIDAL (2004).

Holmes (1983) seguindo Grossman e Ku (1981) modelou uma equação de temperatura no momento de formação do carbonato da *Halimeda* como demonstrado abaixo:

$$T^{o}C = 19 – 3,52x(\delta_{PDB} - \delta_{SMOW}) + 0,03x(\delta_{PDB} - \delta_{SMOW})^{2}$$

No conjunto de amostras realizados neste estudo tivemos apenas da espécie *Lithothanmium sp.*, que caracterizam rodolitos (*free nodules*).

Em nosso trabalho fizemos um comparativo entre as duas equações: Holmes (1983) e Craig (1965) e foi observada que a diferença de temperaturas utilizando-se a equação de Holmes (1983) as temperaturas previstas para cada ambiente de composição isotópica, crosta e núcleo, foram menores de no: mínimo de 0,5°C a um máximo de 3°C.

9 ANÁLISE DE DADOS

A seguir serão mostrados os resultados obtidos da referente pesquisa, em que será mostrada primeiramente as correlações 2 x 2 e depois as matrizes de correlação, tendo como sequência a Análise de Agrupamento. Para os testes de hipóteses foi adotado um nível de significância de 0,05 (5%).

9.1 Correlações

Tabela 18 - Correlações de Spearman entre Elementos Químicos (FRX) x Profundidade e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman.

	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	CaO	Fe_2O_3	SrO	Br
Profundidade	-0,401	-0,178	0,383	-0,128	0,073	-0,456	0,009	-0,553	0,364	0,464
Valor p	0,250	0,601	0,275	0,709	0,831	0,159	0,979	0,097	0,270	0,354

Fonte: O autor.

* Correlação significante ao nível de 0,05

Adotando um nível de significância de 5%, tem-se que todos os elementos não estão correlacionados com a profundidade.

Tabela 19 - Correlações de Spearman entre Elementos Químicos (metais) x Profundidade e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman.

	Al (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Mn (mg/kg)
Profundidade	-0,724*	-0,115	-0,217	0,114	0,374	-0,311
Valor p	0,012	0,736	0,521	0,739	0,257	0,353

	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Se (mg/kg)	Na (mg/L)	K (mg/L)
Profundidade	0,410	0,689*	-0,007	-0,132	-0,240	0,007
Valor p	0,210	0,019	0,984	0,699	0,477708535	0,984

	Ca%	NT (mg/kg)	Fosfato (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Profundidade	-0,191	0,026	0,497	-0,146	0,214
Valor p	0,573	0,940	0,120	0,669	0,527

Fonte: O autor.

* Correlação significante ao nível de 0,05

Dos elementos químicos (metais), somente Al e Co tiveram associação com a profundidade. O elemento Al tem uma forte correlação com a profundidade, enquanto que o elemento Co tem uma correlação moderada.

Tabela 20 - Correlações entre Isótopos (CROSTA) x (Profundidade, Distância e Temperatura) e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman.

	$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{PDB}$
Distância	0,147	-0,052
Valor p	0,504	0,814
Profundidade	0,036	0,417*
Valor p	0,87	0,048
Temperatura	-0,611*	-0,772*
Valor p	0,002	0,000

Fonte: O autor.

* Correlação significante ao nível de 0,05

De acordo com a tabela 20, existe uma correlação moderada do isótopo $\delta^{13}C_{PDB}$ com a profundidade; uma correlação moderada deste mesmo isótopo com a temperatura; enquanto que o isótopo $\delta^{18}O_{PDB}$ possui uma correlação forte com a temperatura.

Tabela 21 - Correlações entre Isótopos (NÚCLEO) x (Profundidade, Distância e Temperatura) e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman.

	$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{PDB}$
Distância	-0,124	-0,133
Valor p	0,574	0,547
Profundidade	0,099	0,461*
Valor p	0,652	0,027
Temperatura	-0,736*	-0,804*
Valor p	0,000	0,000

Fonte: O autor.

* Correlação significante ao nível de 0,05

A interpretação dos isótopos (núcleo) é semelhante ao caso da Tabela 21: existe uma correlação moderada do isótopo $\delta^{18}O_{PDB}$ com a profundidade; uma correlação forte dos isótopos com a temperatura.

Tabela 22 - Correlações entre Constituintes x (% de $CaCO_3$) e seus respectivos valores p do teste de correlação de Spearman.

	Halimeda sp.	Litho. sp	Litho. sp + Halimeda sp.
% de $CaCO_3$	-0,294	-0,091	0,500
Valor p	0,329	0,530	0,667

Fonte: O autor.

As correlações entre todos os constituintes e porcentagem de $CaCO_3$ não deram significativas, ou seja, não existe correlação entre eles.

Tabela 23 – Matriz de correlação entre os elementos detectados no FRX.

	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	CaO	Fe_2O_3	SrO	Br
Al_2O_3	1,000	0,127	0,283	**0,673***	0,442	**0,685***	-0,261	**0,903****	**-0,733***	0,400
SiO_2	0,127	1,000	-0,139	**0,718***	0,482	0,245	**-0,755****	0,200	0,309	0,029
P_2O_5	0,283	-0,139	1,000	0,248	0,079	-0,467	0,188	0,183	0,188	0,486
SO_3	**0,673***	**0,718***	0,248	1,000	**0,782****	0,273	-0,436	**0,721***	-0,236	0,714
Cl	0,442	0,482	0,079	**0,782****	1,000	0,245	-0,300	0,358	-0,273	0,314
K_2O	**0,685***	0,245	-0,467	0,273	0,245	1,000	-0,518	0,515	-0,418	-0,143
CaO	-0,261	**-0,755****	0,188	-0,436	-0,300	-0,518	1,000	-0,164	-0,382	0,257
Fe_2O_3	**0,903****	0,200	0,183	**0,721***	0,358	0,515	-0,164	1,000	**-0,745***	0,400
SrO	**-0,733***	0,309	0,188	-0,236	-0,273	-0,418	-0,382	**-0,745***	1,000	-0,257
Br	0,400	0,029	0,486	0,714	0,314	-0,143	0,257	0,400	-0,257	1,000

Fonte: O autor.

* Correlação significante ao nível de 0,05

** Correlação significante ao nível de 0,01

A Tabela 23 mostra a matriz de correlação entre os dez óxidos encontrados pela técnica FRX. Os elementos correspondentes nas células em negrito e com asterisco (*) estão indicando que existe correlação entre os elementos cruzados ao nível de 5%; estes marcados com (**) ao nível de 1%.

Tabela 24 – Matriz de correlação entre os elementos químicos.

	Al	Ba	Cd	Cu	Pb	Mn	Ni	Co	Hg	Se	Na	K	Ca%	NT	Fosfato	Zn	Cr
Al	1,000	-0,106	0,272	0,091	-0,360	**0,633***	-0,382	**-0,706***	-0,254	0,455	0,232	0,276	**0,618***	-0,099	-0,164	0,255	-0,136
Ba	-0,106	1,000	0,159	-0,294	-0,060	0,097	-0,556	-0,290	-0,105	-0,244	0,244	0,302	-0,230	**0,782****	-0,543	0,248	-0,566
Cd	0,272	0,159	1,000	0,078	-0,457	0,088	0,088	-0,152	0,107	-0,433	0,469	0,538	-0,184	0,176	-0,590	0,230	-0,493
Cu	0,091	-0,294	0,078	1,000	-0,292	-0,100	0,345	0,123	0,551	0,409	-0,169	0,170	0,327	-0,362	0,318	0,273	0,209
Pb	-0,360	-0,060	-0,457	-0,292	1,000	-0,142	0,246	0,283	-0,283	0,009	0,153	-0,099	0,237	-0,377	**0,606***	0,228	0,323
Mn	**0,633***	0,097	0,088	-0,100	-0,142	1,000	-0,565	**-0,822****	-0,552	0,556	0,299	0,325	0,492	0,160	-0,123	-0,155	0,059
Ni	-0,382	-0,556	0,088	0,345	0,246	-0,565	1,000	0,574	0,396	-0,045	-0,087	0,152	-0,082	**-0,667***	0,509	00,000	0,309
Co	**-0,706***	-0,290	-0,152	0,123	0,283	**-0,822****	0,574	1,000	0,281	-0,469	-0,285	-0,297	-0,355	-0,186	0,405	0,055	0,232
Hg	-0,254	-0,105	0,107	0,551	-0,283	-0,552	0,396	0,281	1,000	-0,132	-0,571	0,019	-0,443	-0,297	-0,089	0,292	-0,042
Se	0,455	-0,244	-0,433	0,409	0,009	0,556	-0,045	-0,469	-0,132	1,000	-0,146	0,239	**0,700***	-0,343	0,527	-0,055	0,482
Na	0,232	0,244	0,469	-0,169	0,153	0,299	-0,087	-0,285	-0,571	-0,146	1,000	0,237	0,364	0,144	-0,196	0,059	-0,182
K	0,276	0,302	0,538	0,170	-0,099	0,325	0,152	-0,297	0,019	0,239	0,237	1,000	0,156	0,026	-0,037	0,391	-0,115
Ca%	**0,618***	-0,230	-0,184	0,327	0,237	0,492	-0,082	-0,355	-0,443	**0,700***	0,364	0,156	1,000	-0,334	0,518	0,273	0,236
NT	-0,099	**0,782****	0,176	-0,362	-0,377	0,160	**-0,667***	-0,186	-0,297	-0,343	0,144	0,026	-0,334	1,000	**-0,644***	-0,179	**-0,606***
Fosfato	-0,164	-0,543	-0,590	0,318	**0,606***	-0,123	0,509	0,405	-0,089	0,527	-0,196	-0,037	0,518	**-0,644***	1,000	0,082	**0,700***
Zn	0,255	0,248	0,230	0,273	0,228	-0,155	00,000	0,055	0,292	-0,055	0,059	0,391	0,273	-0,179	0,082	1,000	-0,209
Cr	-0,136	-0,566	-0,493	0,209	0,323	0,059	0,309	0,232	-0,042	0,482	-0,182	-0,115	0,236	**-0,606***	**0,700***	-0,209	1,000

Fonte: O autor.

*Correlação significante ao nível de 0,05

**Correlação significante ao nível de 0,01

Na Tabela 24 esta matriz de correlação entre os dez elementos químicos. Os elementos correspondentes nas células em negrito e com asterisco (*) estão indicando que existe correlação entre os elementos cruzados ao nível de 5% ou 1%, respectivamente.

9.2 Análise de Agrupamento

Serão realizadas duas análises de agrupamento, uma para os elementos químicos da planilha ‘FRX’ e outra para planilha ‘METAIS’. Em cada um dos casos, serão testadas algumas distâncias bem como alguns algoritmos de agrupamento.

No caso da planilha ‘FRX’, por haver dados faltantes, serão concluídos dois Clusters: um incluindo e outro excluindo as observações faltantes.

Em ambas as planilhas os dados foram padronizados.

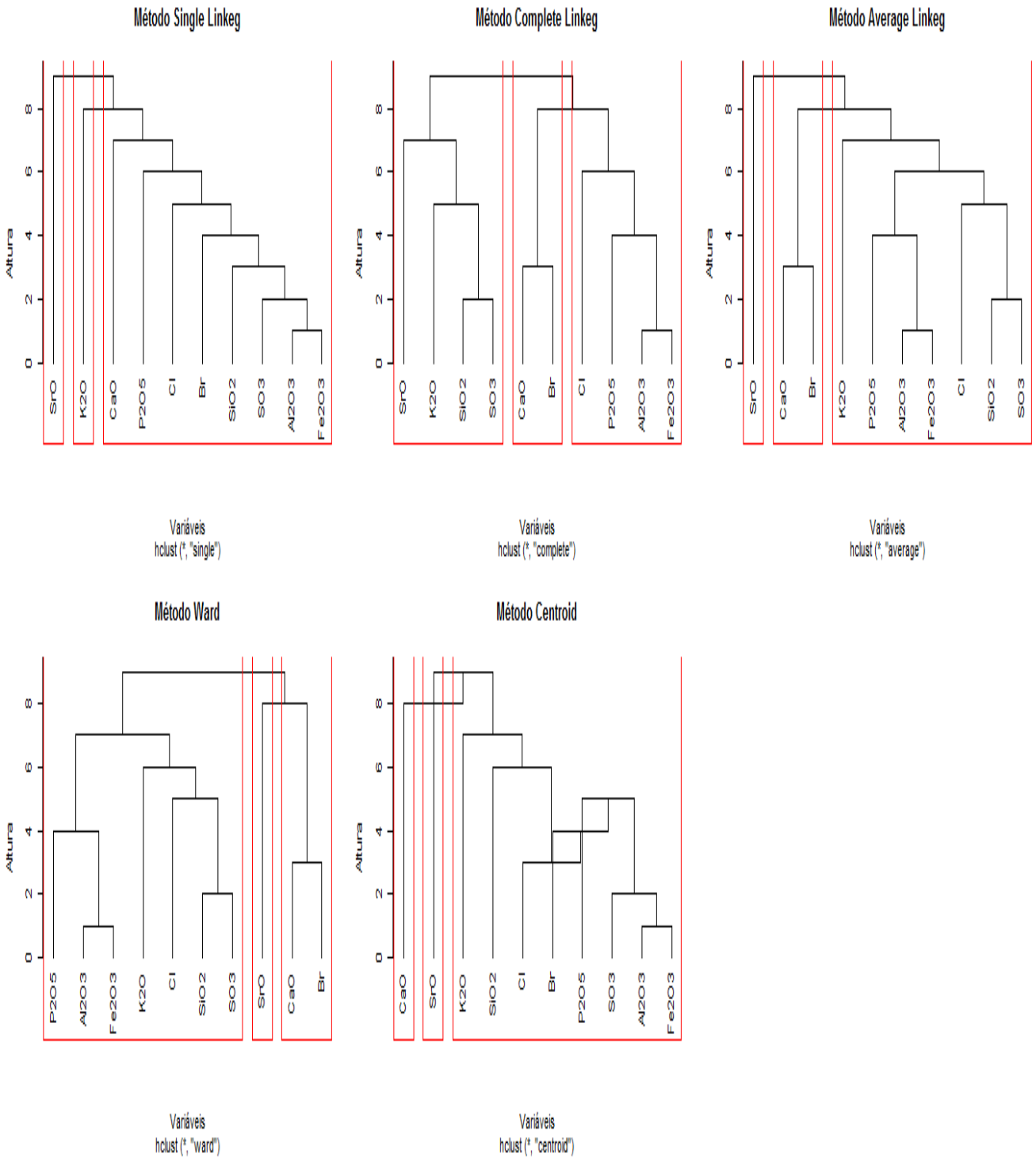
9.2.1 Planilha FRX

Foi fixado um número de três grupos para cada agrupamento. Serão construídos os clusters fixando as distâncias ‘Euclidiana Quadrada’, ‘Euclidiana’ e ‘Manhattan’ e variando cinco algoritmos hierárquicos de agrupamento. Serão mostrados os dendogramas para cada situação e, no final, será mostrada uma tabela mostrando a Correlação Cofenética de cada agrupamento, para que assim possa ser visualizado qual foi o melhor. Nos dendogramas os três grupos formados estão separados pela linha vermelha formada em cada agrupamento.

(1) Incluindo observações faltantes

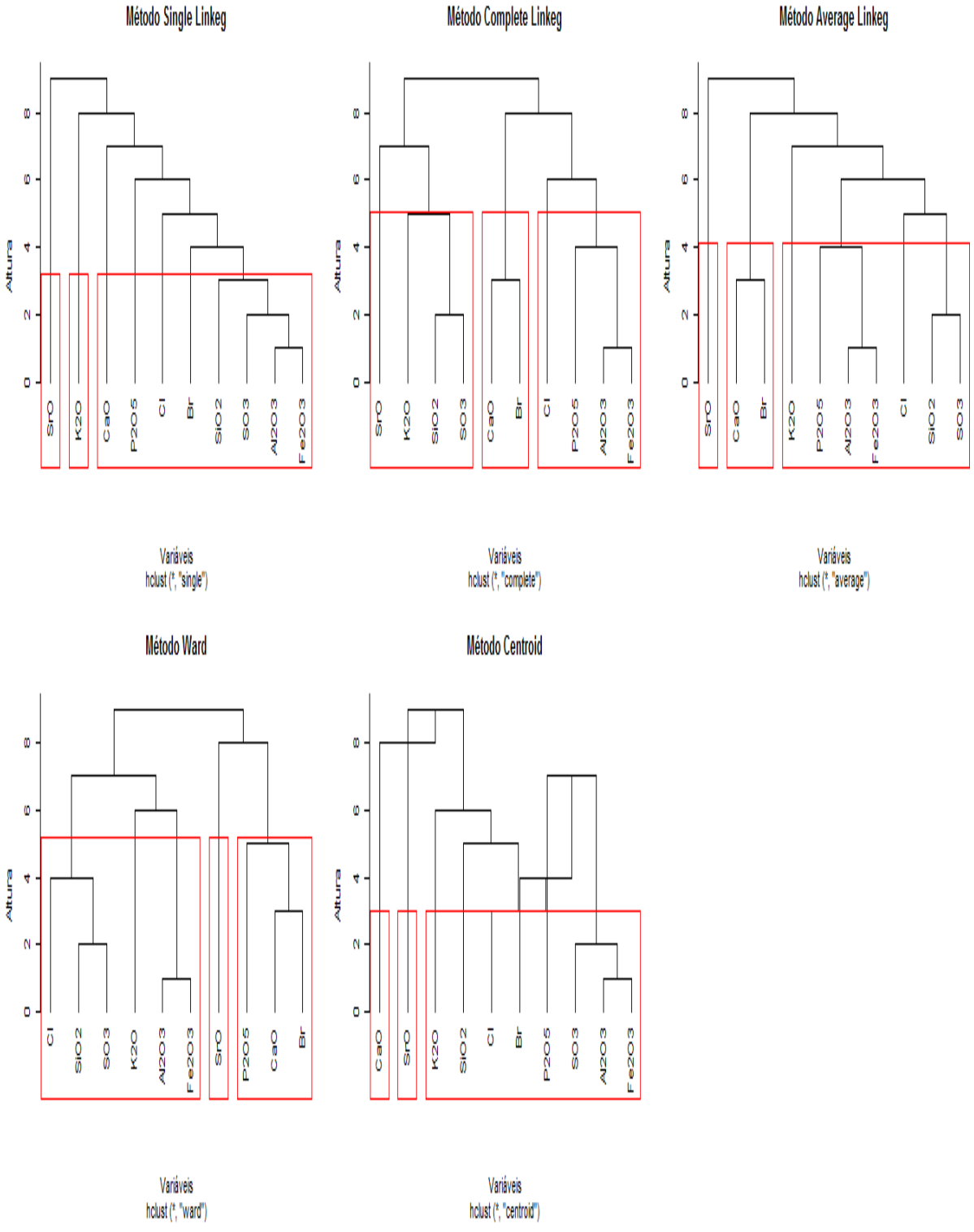
a) Distância Euclidiana Quadrada

Figura 52 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana Quadrada e variando os algoritmos incluindo as observações faltantes.



b) Distância Euclidiana

Figura 53 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana e variando os algoritmos incluindo as observações faltantes.



c) Distância Manhattan

Figura 54 – Dendogramas utilizando a distância Manhattan e variando os algoritmos incluindo as observações faltantes.

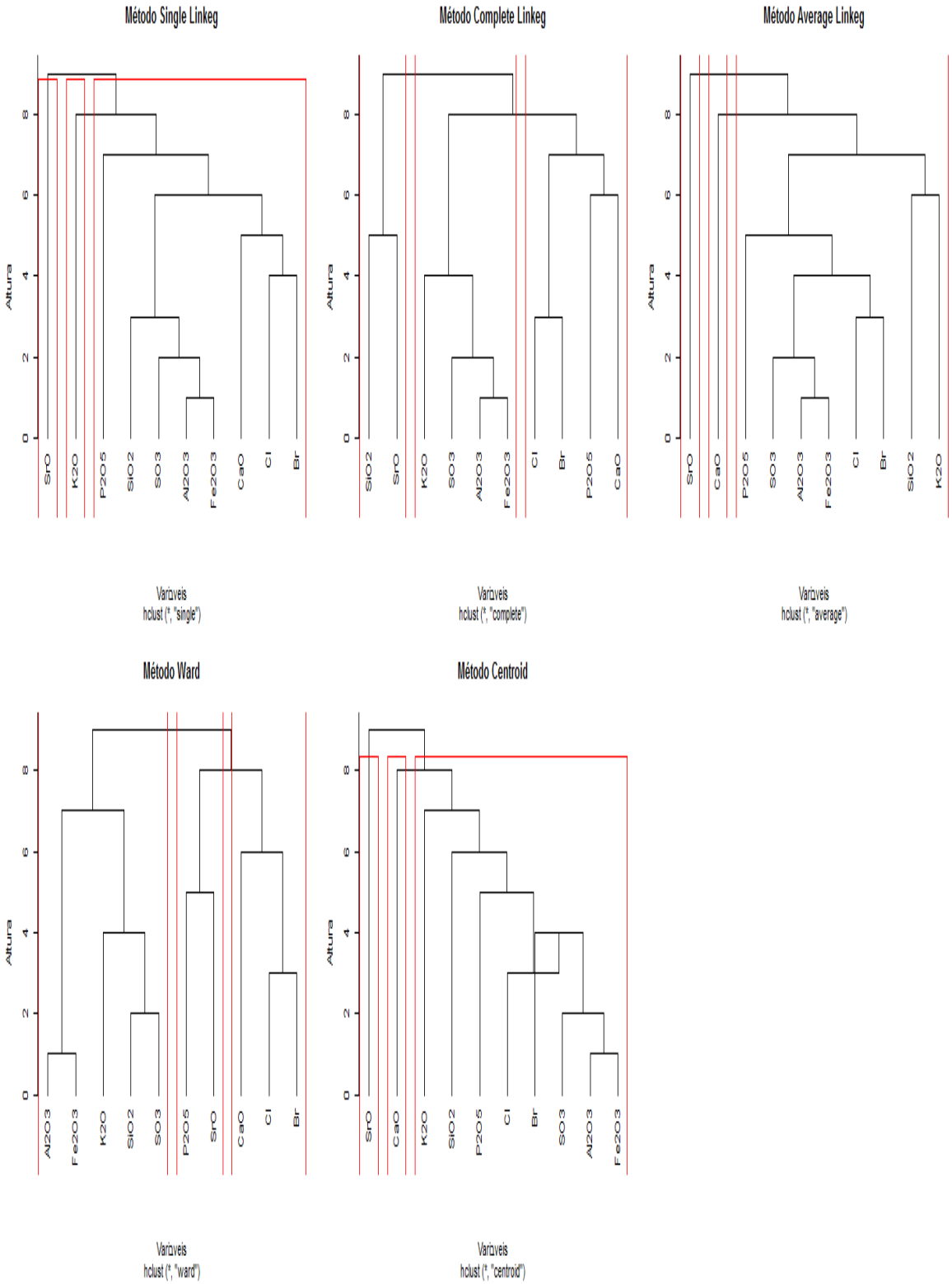


Tabela 25 – Correlações Cofenéticas para os agrupamentos (FRX) incluindo as observações faltantes.

Distância	Método				
	Single Linkage	Complete Linkage	Average Linkage	Ward	Centroid
Euclidiana Quadrada	0,613	0,460	0,662	0,600	0,758
Euclidiana	0,685	0,536	0,718	0,615	0,766
Manhanttan	0,667	0,641	**0,787**	0,535	0,772

Fonte: O autor.

Pelos dados na Tabela 25, o melhor agrupamento foi gerado utilizando o algoritmo average linkage com a distância Manhattan (0,787), pois é o que está mais próximo de 1. O dendograma desse ajustamento, junto com as divisões do grupo segue abaixo.

Figura 55 – Dendograma utilizando a distância Manhattan e no algoritmo Centroide.

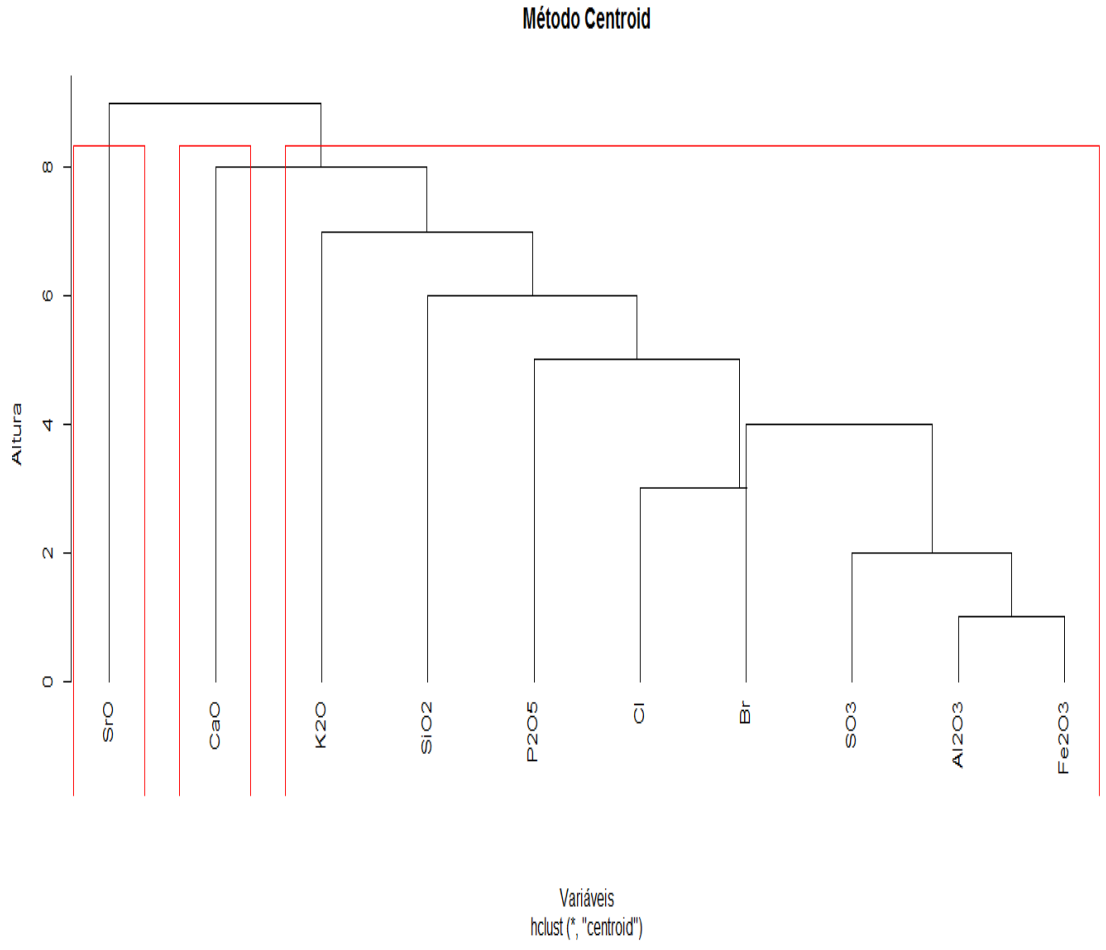


Tabela 26 – Divisão dos grupos para o agrupamento FRX incluindo as observações faltantes.

Método Centroide - Manhattan	
Grupo 1	SrO
Grupo 2	CaO
Grupo 3	K_2O, SiO_2, P_2O_5, Cl, Br, SO_3, Al_2O_3, Fe_2O_3

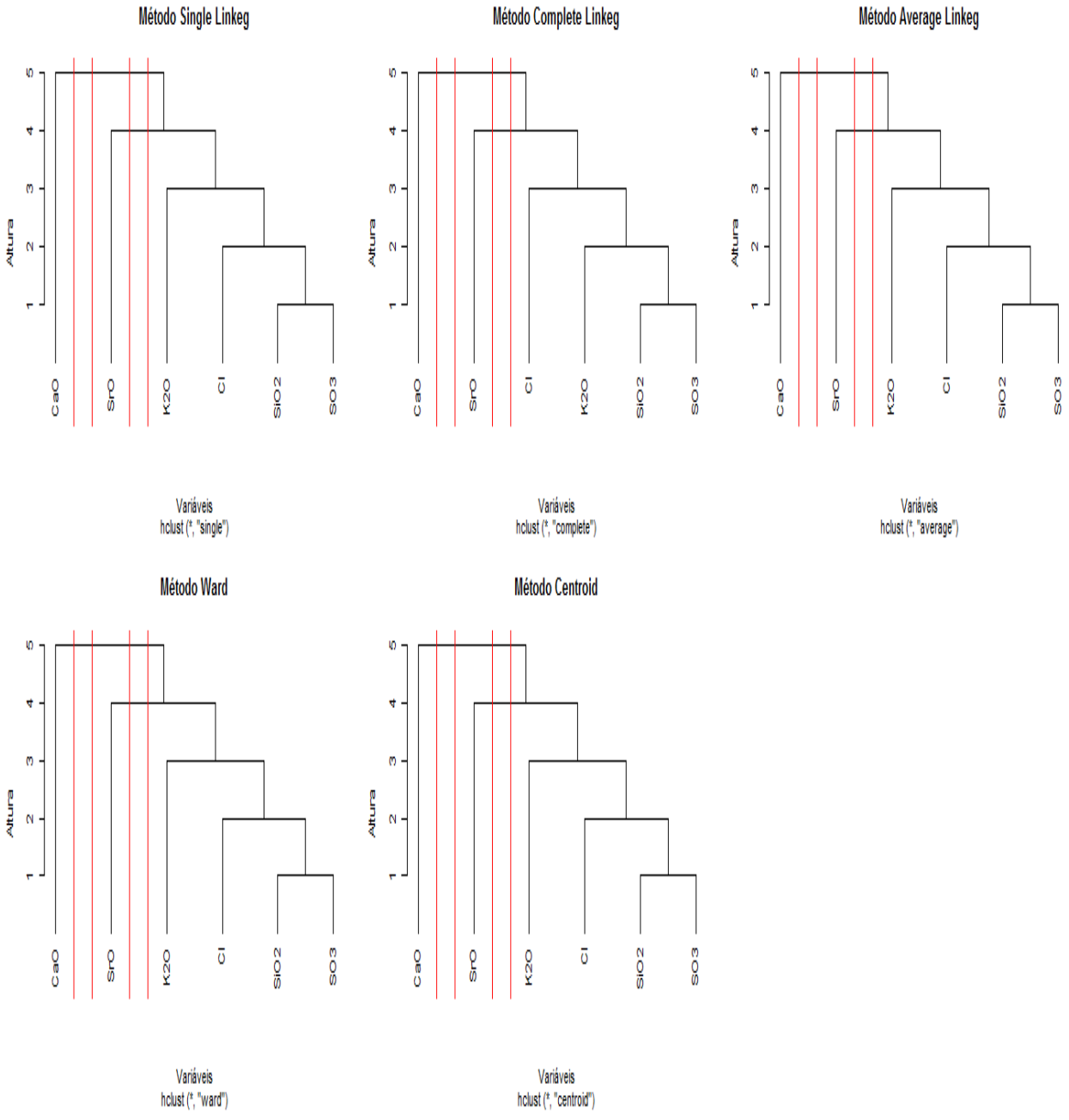
Fonte: O autor.

(2) Exclusão de observações faltantes

Para a geração dos agrupamentos a seguir, as variáveis que tinha observações faltantes foram excluídas (Al_2O_3, P_2O_5 e Br). Logo as variáveis que estão entre parênteses não serão incluídas nesta análise de agrupamento.

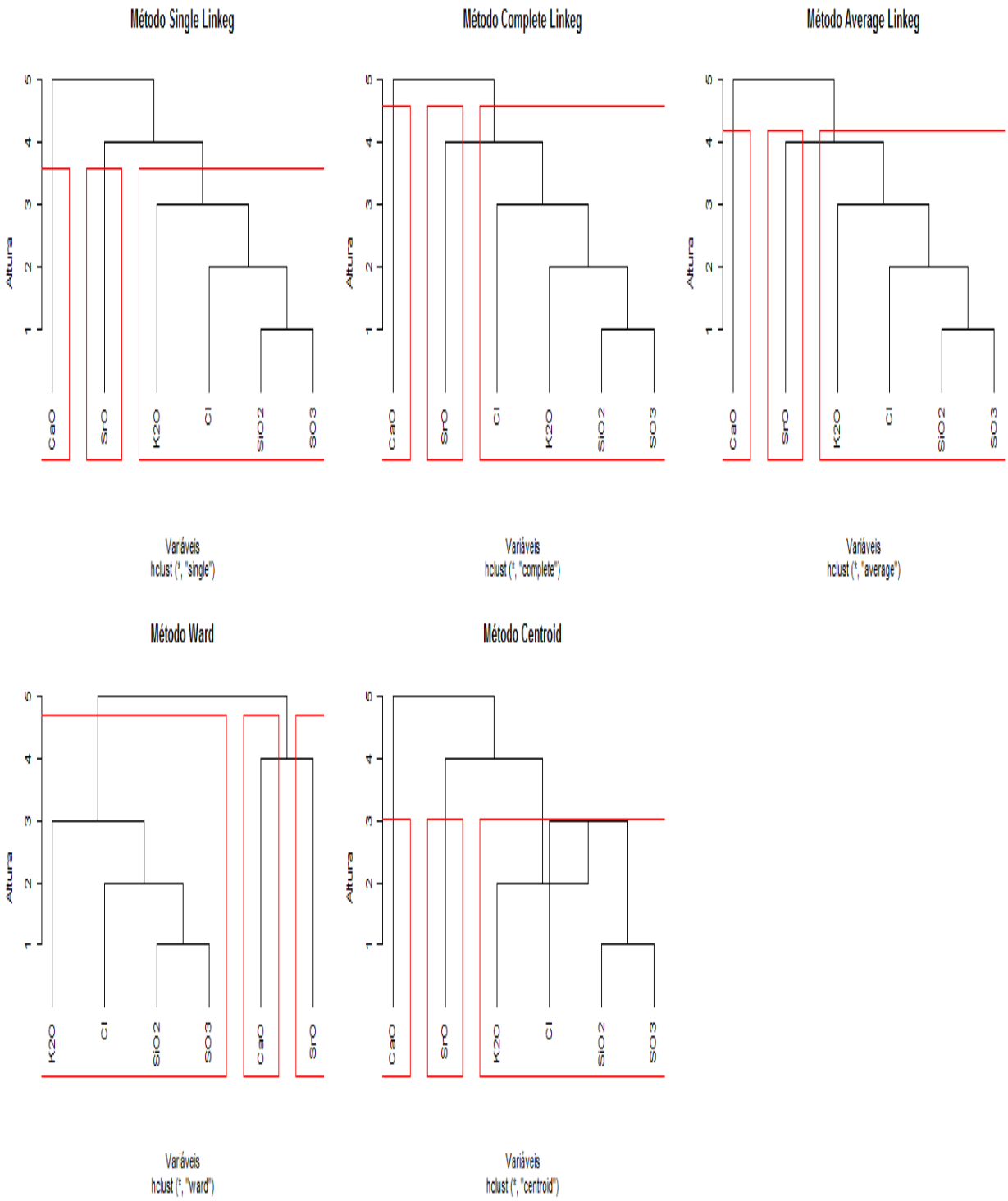
a) Distância Euclidiana Quadrada

Figura 56 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana Quadrada e variando os algoritmos excluindo as observações faltantes.



b) Distância Euclidiana

Figura 57 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana e variando os algoritmos excluindo as observações faltantes.



c) Distância Manhattan

Figura 58 – Dendogramas utilizando a distância Manhattan e variando os algoritmos excluindo as observações faltantes.

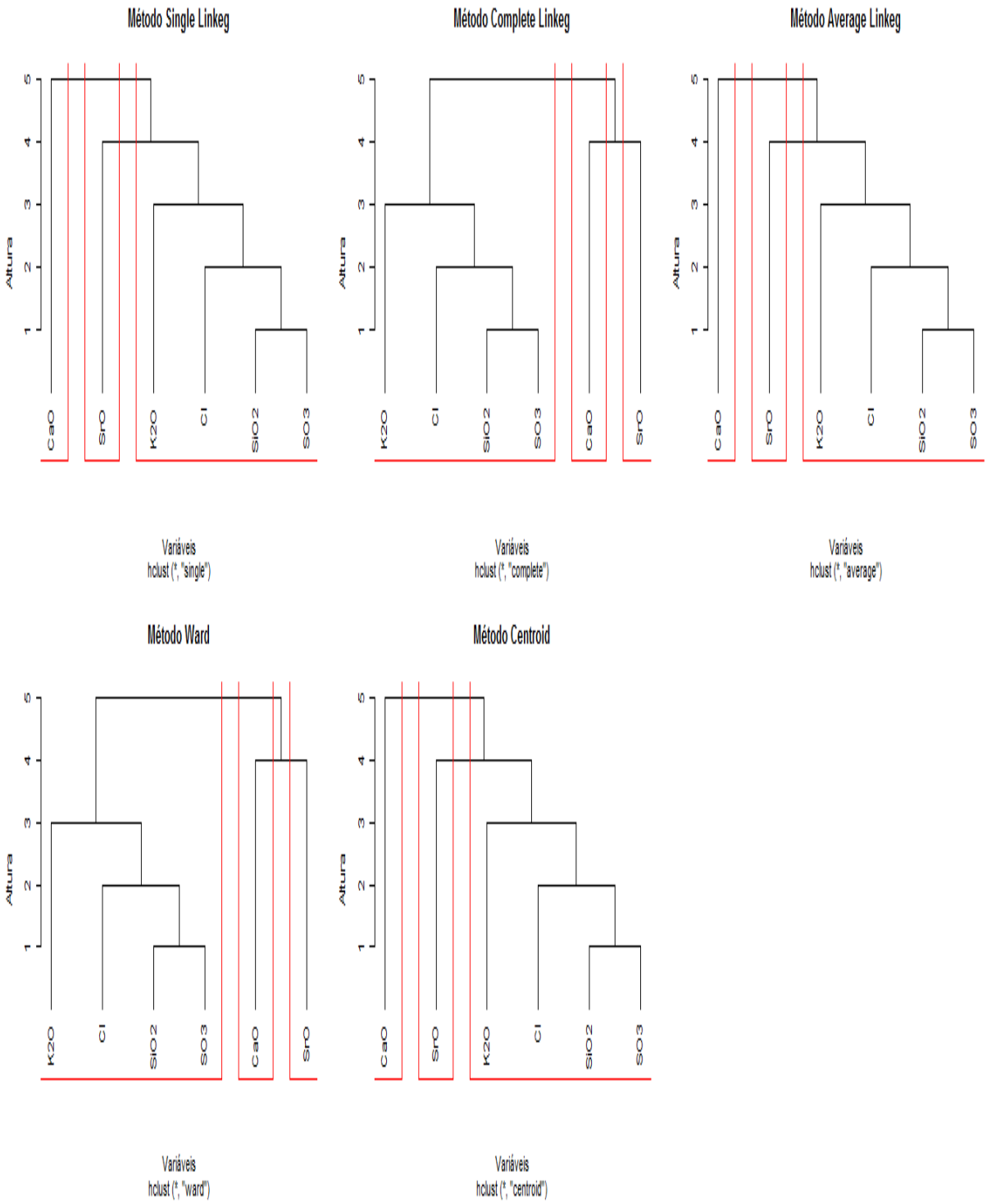


Tabela 27 – Correlações Cofenéticas para os agrupamentos (FRX) excluindo as observações faltantes.

Distância	Método				
	Single Linkage	Complete Linkage	Average Linkage	Ward	Centroid
Euclidiana Quadrada	0,876	0,910	0,918	0,917	0,915
Euclidiana	0,882	0,912	**0,924**	0,821	0,900
Manhanttan	0,807	0,808	0,865	0,804	0,846

Fonte: O autor.

Pelos dados na Tabela 27, o melhor agrupamento foi gerado utilizando o algoritmo Average Linkage com a distância Euclidiana (0,924), pois é o que está mais próximo de 1. O dendograma desse ajustamento, junto com as divisões do grupo segue abaixo.

Figura 59 – Dendograma utilizando a distância Euclidiana e no algoritmo Average Linkage.

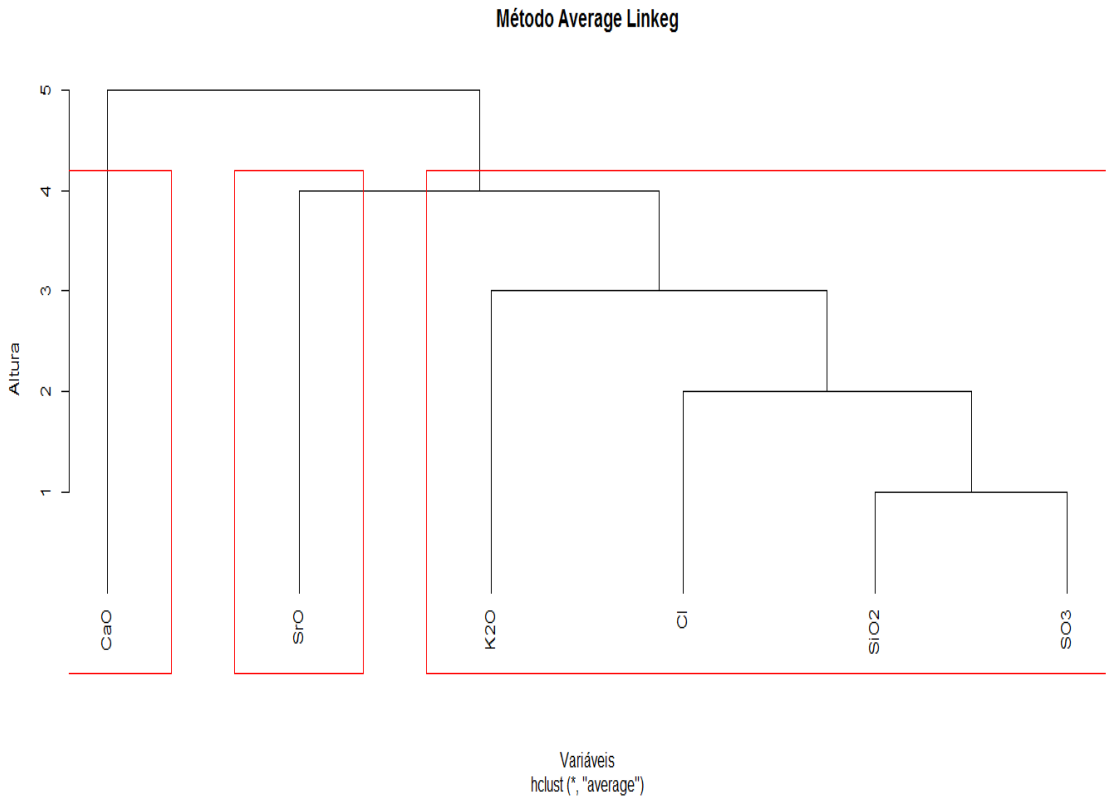


Tabela 28 – Divisão dos grupos para o agrupamento FRX excluindo acima e incluindo abaixo as observações faltantes, respectivamente.

Método Average Linkage – Euclidiana (CC=0,924)	
Grupo 1	CaO
Grupo 2	SrO
Grupo 3	K_2O, Cl, SiO_2, SO_3
Método Centroide – Manhattan (CC=0,772)	
Grupo 1	SrO
Grupo 2	CaO
Grupo 3	K_2O, SiO_2, P_2O_5, Cl, Br, SO_3, Al_2O_3, Fe_2O_3

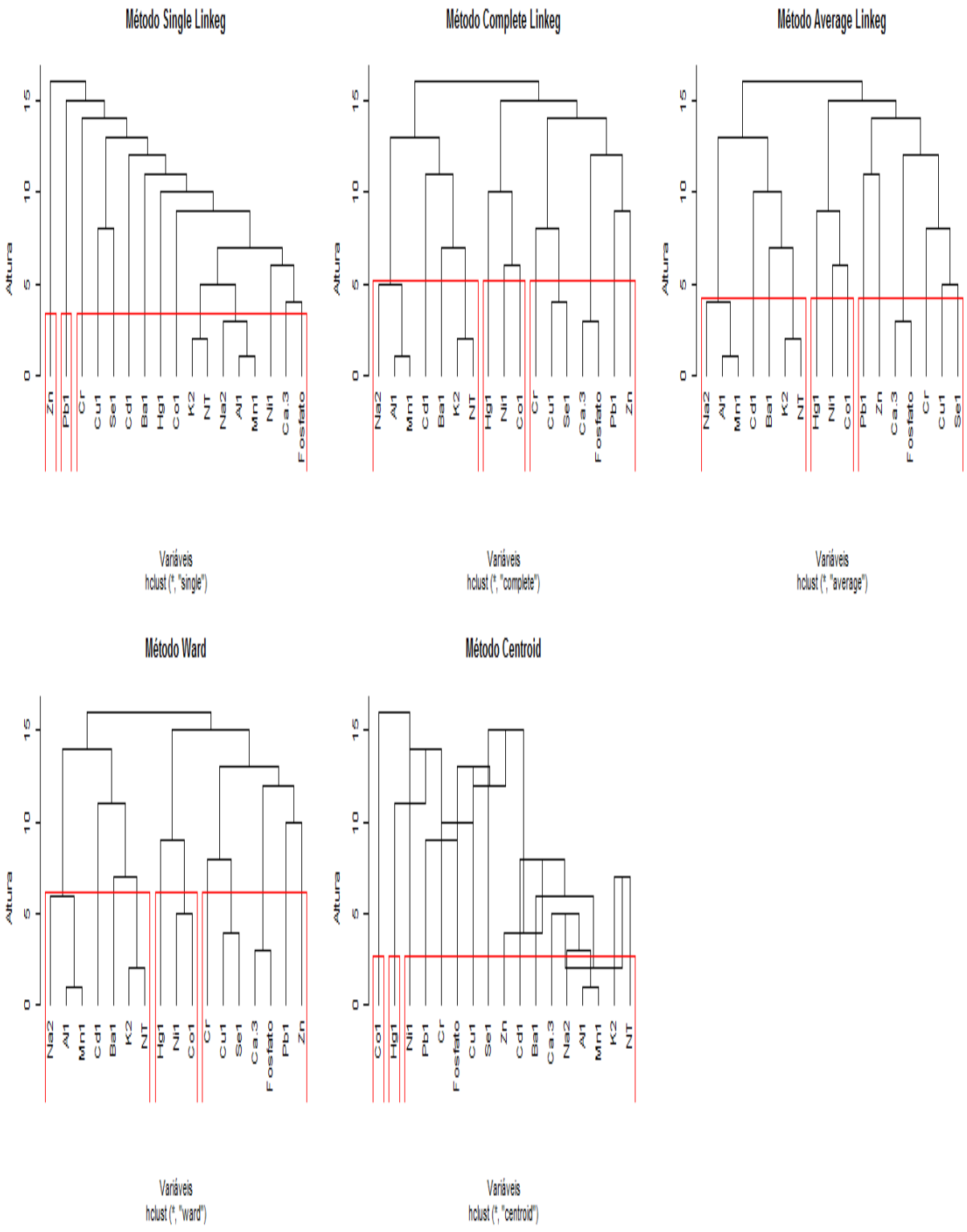
Fonte: O autor.

9.2.2 Planilha METAIS

A mesma análise anterior será aplicada agora na Planilha METAIS. Ela não possui observações faltantes, logo serão feitos agrupamentos incluindo todas as variáveis. Aqui também foi fixado o número de grupos, que é igual a 3.

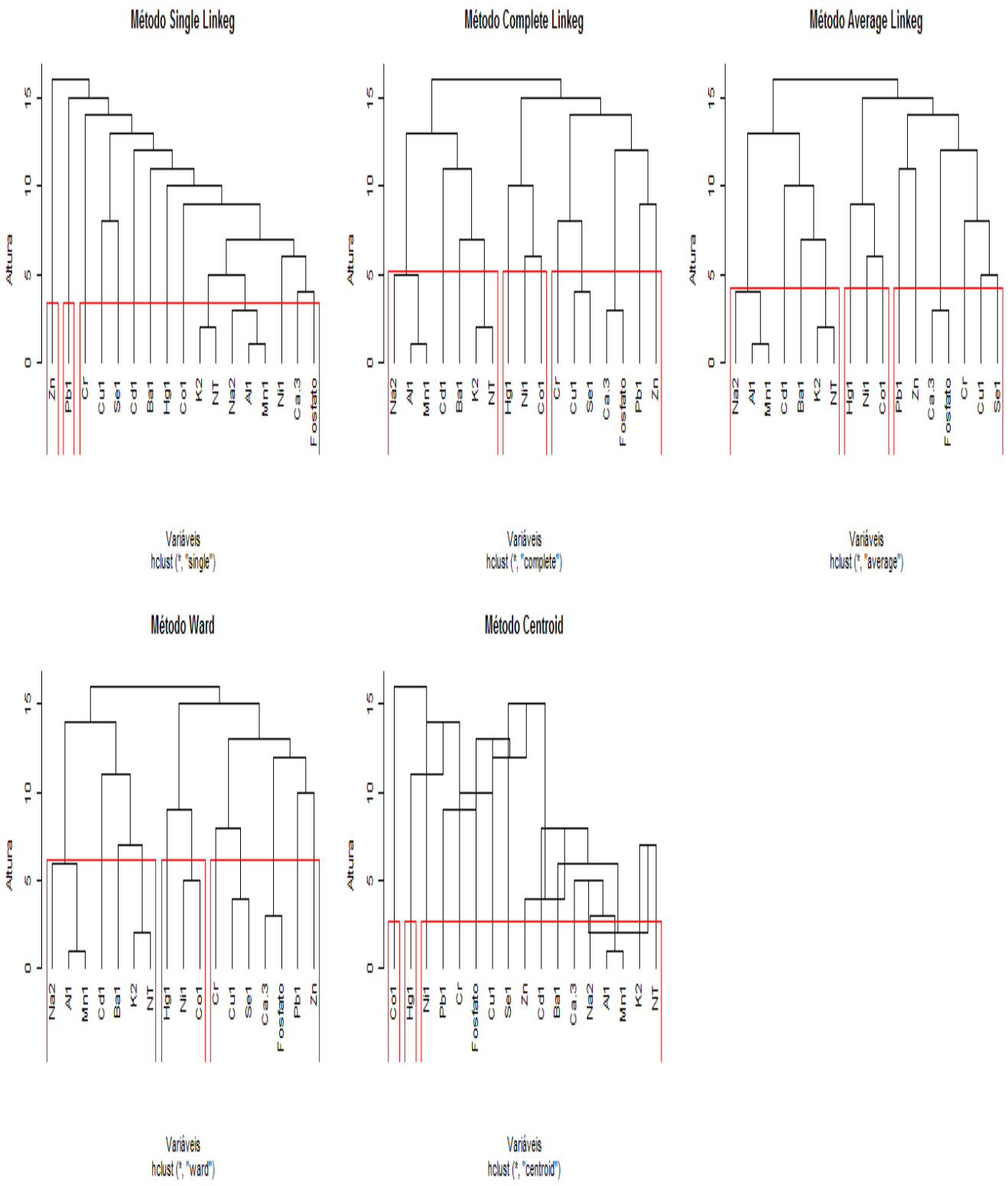
a) Distância Euclidiana Quadrada

Figura 60 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana Quadrada e variando os algoritmos (METAIS).



b) Distância Euclidiana

Figura 61 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana e variando os algoritmos (METAIS).



c) Distância Manhattan

Figura 63 – Dendogramas utilizando a distância Manhattan e variando os algoritmos (METAIS).

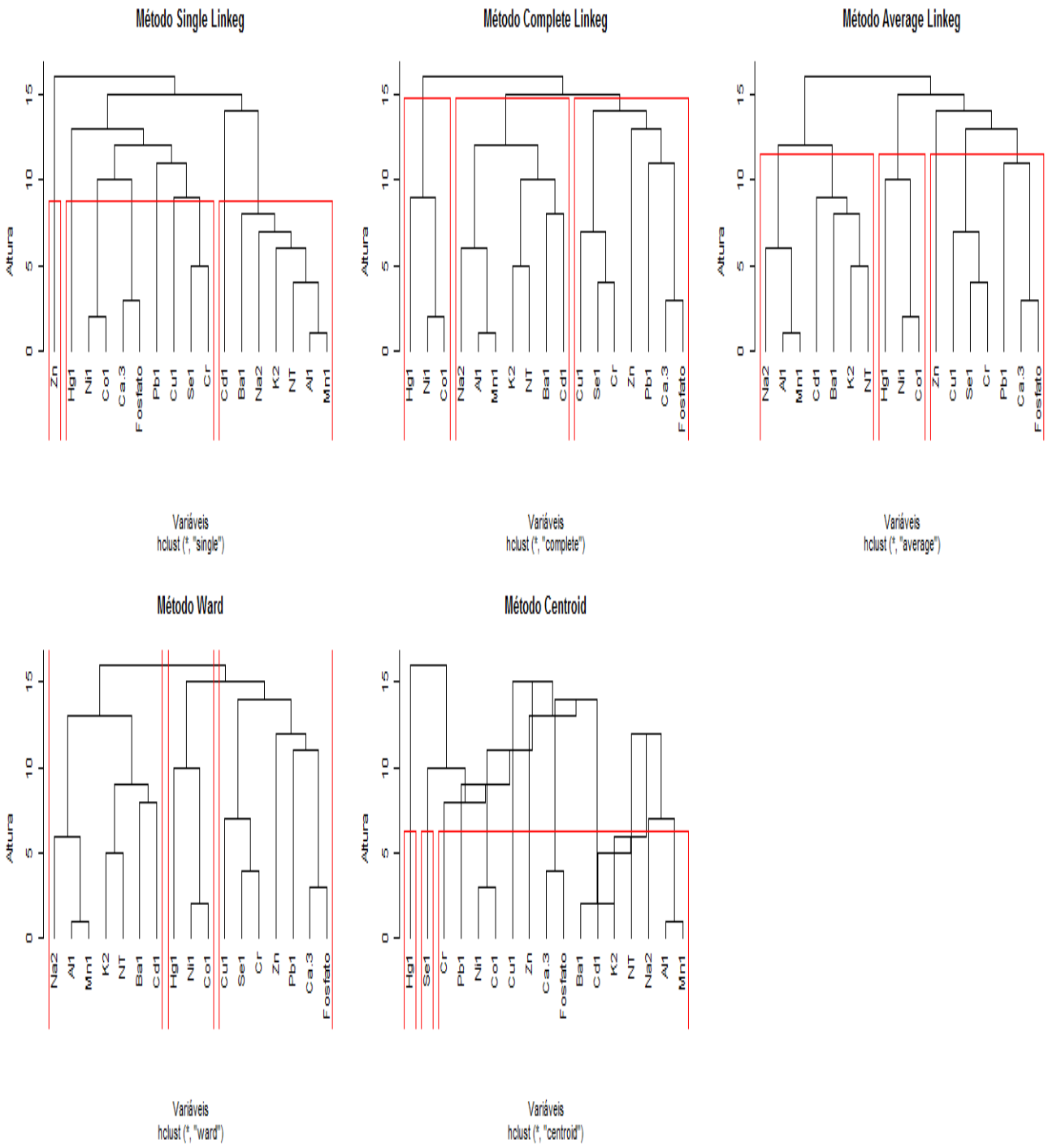


Tabela 29 – Correlações Cofenéticas para os agrupamentos (METAIS).

Distância	Método				
	Single Linkage	Complete Linkage	Average Linkage	Ward	Centroid
Euclidiana Quadrada	0,044	0,684	0,696	0,653	0,612
Euclidiana	0,138	0,714	**0,728**	0,667	0,421
Manhattan	0,591	0,699	0,725	0,661	0,389

Fonte: O autor.

Pelos dados na Tabela 29, o melhor agrupamento foi gerado utilizando o algoritmo Average Linkage com a distância Euclidiana (0,728), pois é o que está mais próximo de 1. O dendograma desse ajustamento, junto com as divisões do grupo segue abaixo.

Figura 63 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana com algoritmo Average Linkage (METAIS).

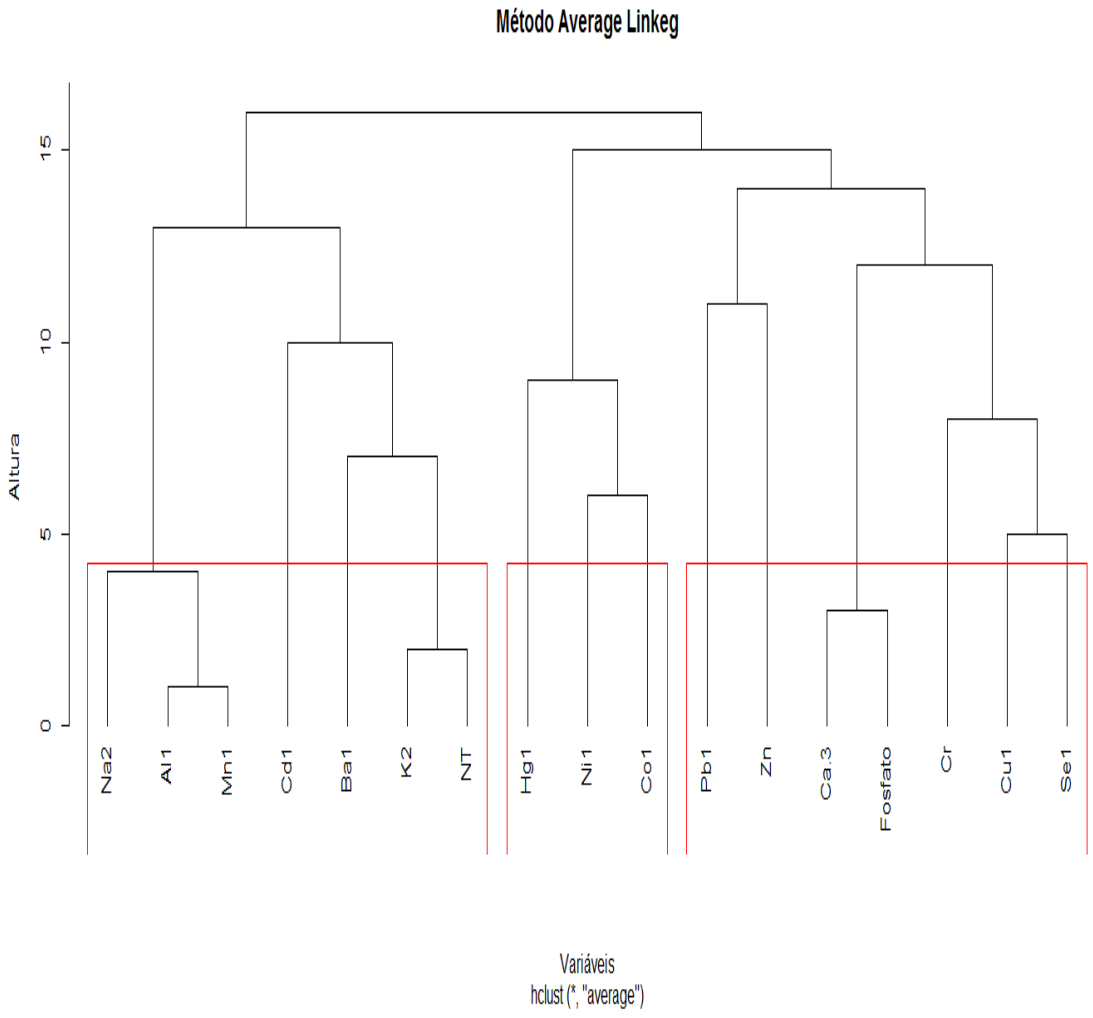


Tabela 30 – Divisão dos grupos para o agrupamento METAIS.

Método Average Linkage – Euclidiana	
Grupo 1	Na, Al, Mn, Cd, Ba, K, NT
Grupo 2	Hg, Ni, Co
Grupo 3	Pb, Zn, Ca, Fosfato, Cr, Cu, Se

Fonte: O autor.

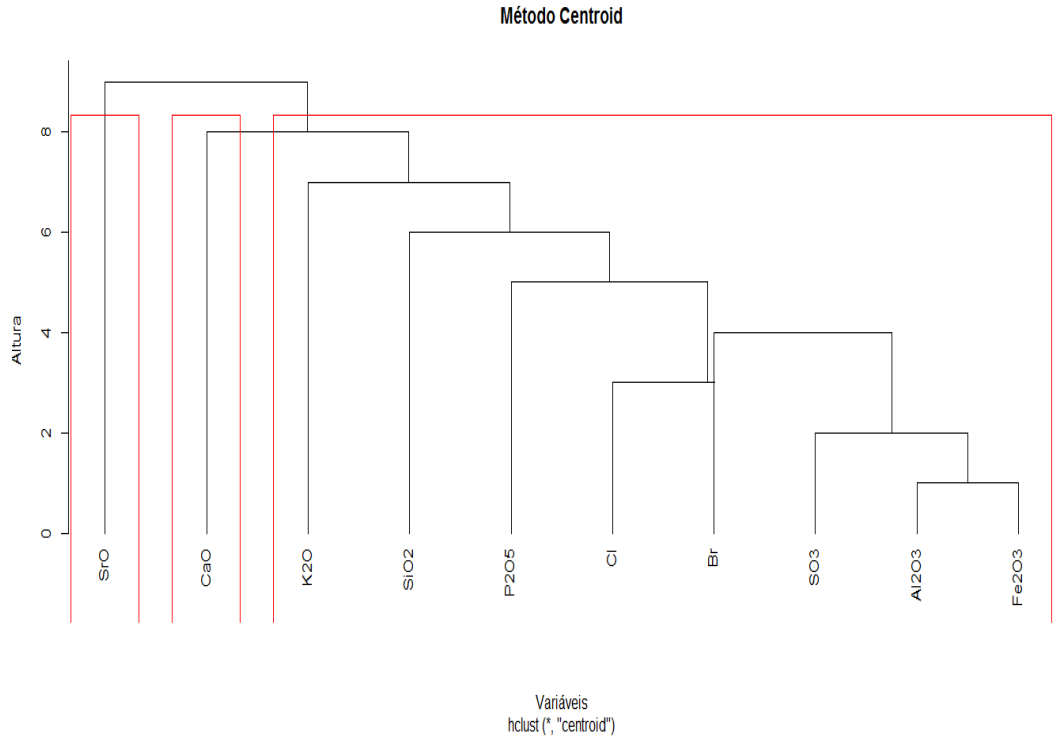
9.2.3 Conclusão

Com os agrupamentos gerados, foram obtidos os seguintes clusters, eleitos os melhores de acordo com a Correlação Cofenética. A tabela 30 mostra um resumo dos grupos formados.

(I) FRX incluindo observações faltantes (Figura 65)

O agrupamento foi efetuado tendo como medida de similaridade a distância *Manhattan* e o método *Centroid*.

Figura 64 – Dendogramas utilizando a distância Euclidiana e variando os algoritmos (METAIS)



(II) FRX excluindo observações faltantes

O agrupamento foi efetuado tendo como medida de similaridade a distância *Euclidiana* e o método *Average Linkage*.

Figura 65 – Dendogramas utilizando a distância Manhattan e variando os algoritmos (METAIS).

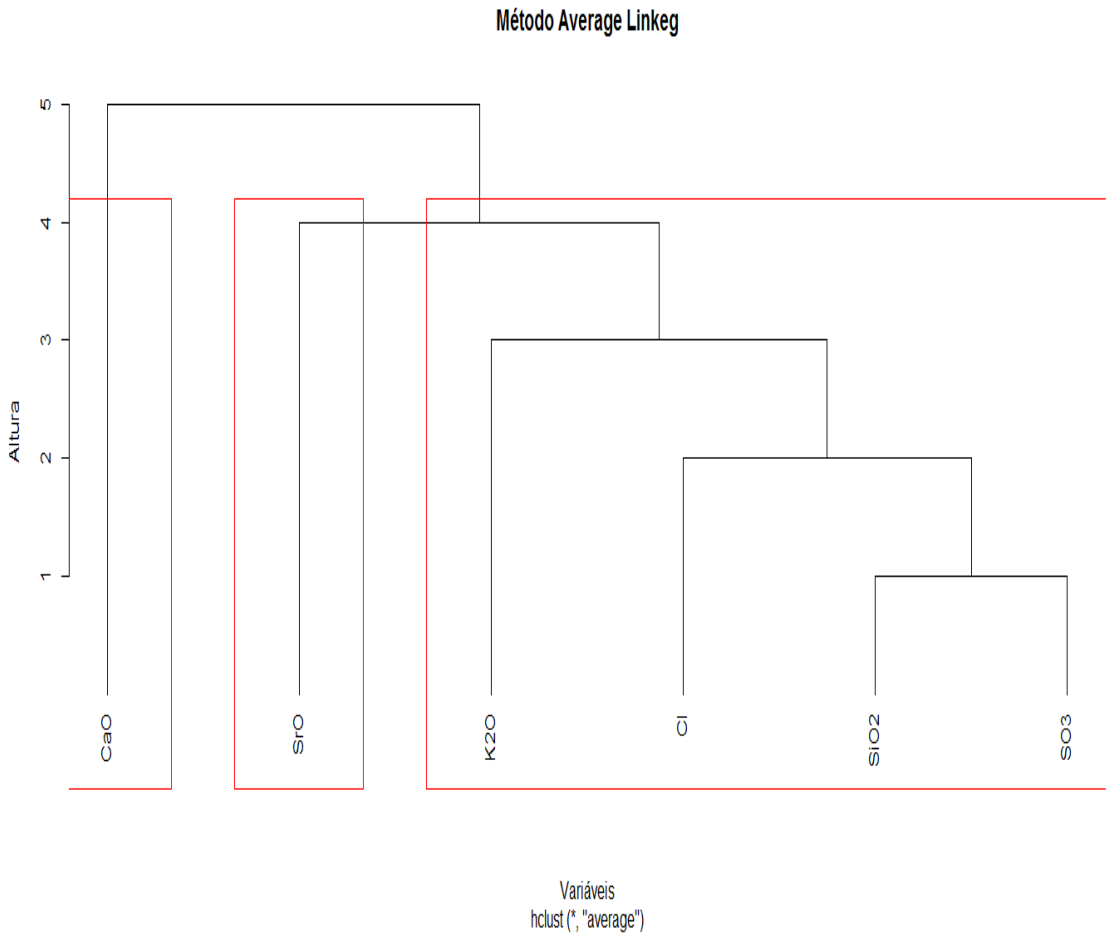


Tabela 31 – Resumo dos grupos formados nos três agrupamentos (FRX excluindo as observações faltantes, FRX incluindo as observações faltantes e METAIS).

FRX – excluindo observações faltantes	
Grupo 1	SrO
Grupo 2	CaO
Grupo 3	K_2O, Cl, SiO_2, SO_3
FRX – incluindo observações faltantes	
Grupo 1	SrO
Grupo 2	CaO
Grupo 3	K_2O, SiO_2, P_2O_5, Cl, Br, SO_3, Al_2O_3, Fe_2O_3
METAIS	
Grupo 1	Na, Al, Mn, Cd, Ba, K, NT
Grupo 2	Hg, Ni, Co
Grupo 3	Pb, Zn, Ca, Fosfato, Cr, Cu, Se

Fonte: O autor.

10 CONCLUSÕES

As algas calcárias, *Lithothamiun sp*. e *Halimeda sp*. não possuem diferenças significativas na composição no que diz respeito ao teor de carbonato de cálcio (%), apresentando valores altos de cálcio.

Os dados obtidos de FRX, DRX, IV vieram colaborar com estas análises, inclusive com a caracterização de calcita e aragonita, minerais marcantes nestas amostras de algas calcárias, sendo a maior concentração de aragonita, assim como identificar a natureza polissacarídica das algas calcárias.

Existe forte correlação nas amostras de sedimento entre os em grupos 1: Na, Al, Mn, Cd, Ba, K, NT; grupo 2: Hg, Ni, Co e grupo 3: Pb, Zn, Ca, Fosfato, Cr, Cu confirmando a semelhança de tendência destes metais no ambiente marinho.

Os teores desses elementos ratificam o uso dessas algas calcárias na indústria alimentícia para enriquecimento de alimento, em oligoelementos e na indústria cosmética.

Os resultados mostram através das micrografias das algas calcárias (*Lithothamiun sp*. e *Halimeda sp*.) possuem diferenças significativas quanto às características microestruturais (estrutura cristalina de aragonita e calcita).

As amostras de ambientes marinhos analisadas para crosta mostraram correlação moderada da composição isotópica de carbono $\delta^{13}C$ com a profundidade e temperatura.

A composição isotópica do núcleo é semelhante da crosta.

As variáveis que controlam a razão δ^{18}/δ^{16} em um ambiente marinho são numerosas e nem sempre podem ser identificadas com precisão. Uma delas é a composição isotópica da água do mar na época em que alga se desenvolveu. Outra variável importante é a composição isotópica da água continental que chega ao mar próximo ao local de vida das algas calcárias. A área de influência da água continental depende da descarga líquida e das correntes costeiras que, por sua vez, dependem, além de outros fatores, da morfologia da costa.

As variações de $\delta^{18}O$ podem indicar mudanças de temperaturas no qual obtemos as temperaturas da crosta e núcleo, mas a complexidade da interação com outros fatores, citados acima, portanto a composição isotópica do oxigênio isoladamente torna difícil a interpretação dos dados em termos de mudanças climáticas.

Os modelos que representam a fisiologia de calcificação e a cinética química que rege estes mecanismos de geoquímica isotópica precisam ser mais esclarecidos para melhor distinção reacional.

REFERÊNCIAS

ADKINS J.F, BOYLE E.A, CURRY W.B, LUTRINGER A., **Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for ‘‘vital effects.’’** Geochim Cosmochim Acta 67:1129–1143, 2003.

AMANCIO, C.E., **Precipitação de $CaCO_3$ em algas marinhas calcárias e balanço de CO_2 atmosférico: os depósitos calcários marinhos podem atuar como reservas planetárias de carbono?**. Dissertação de Mestrado da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ARGENTA, G. **Monitoramento do nível de nitrogênio na planta como indicador da adubação nitrogenada em milho.** 111f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós - Graduação em Fitotecnia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

AGUIAR, J.E., MARINS, R.V ALMEIDA, M.D., **Comparação De Metodologias De Digestão De Sedimentos Marinhos Para Caracterização Da Geoquímica Demetais-Traço Na Plataforma Continental Nordeste Oriental Brasileira,** Geochimica Brasiliensis, 21(3)304 - 323, 2007.

BARBOSA, L. M. (coord.). **Anais do Workshop sobre Recuperação de Áreas Degradadas da Serra do Mar e Formações Florestais Litorânea**. SP: Secretaria do Meio Ambiente, 2004, 138p.

BATES, N.R., **Interanual variability of oceanic CO_2 and biogeochemical properties in the western North Atlantic subtropical gyre. Deep-Sea** Res. 48: 1507-1528. 2001.

BAERTSCHI P., **Die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen beider Absorption von Kohlendioxyd.** Helv Chim Acta 35:1030–1936. 1952.

BAETHGEN, W.E.; ALLEY, M.M. **Otimizing soil and fertilizer nitrogen use by intensively managed winter wheat.** I. Crop nitrogen uptake. Agronomy Journal, Madison, v.81, n.1, p.116-120, 1989a.

BECKER, H., **Hidrologia dos bancos e ilhas oceânicas do nordeste brasileiro uma contribuição ao programa Revizee**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. 2001.

BELL, S.S., MCCOY, E.D. E MUSHINSKY, H.R. **Habitat structure. The physical arrangement of objets in space**. Chapman and Hall. London, 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, p. 2-16, 2001.

BOSELLINI, A. E GINSBURG, R.N., **Form and internal structure of recent algal nodules (rhodolites) from Bermuda**. Journal of Geology, 79: 669-682, 1971.

BOSENCE, D.W.J., E PEDLEY, H.M.,. **Sedimentogy and paleoecology of miocenecoralline algal biostrome from the Maltase Islands**. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 38: 9-43. 1982.

BOWEN, R., **Isotopes in the Earth Sciences**. Nova York. Elsevier. 647p. 1988.

BRAGA, E. S.;, Bioq. Marinha - **Efeitos da poluição nos processos bioquímicos**. bioq. 2ª ed. 108 pp. Fundespa, São Paulo. 2002.

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre **a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providênci**as. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Seção 1, p.2. DF, 15 jan. 2004.

BRENNINKMEIJER C.A, KRAFT M.P, MOOK W.G., **Oxygen isotope fractionation between CO_2 and H_2O**. Isotope Geosci 1:181–190. 1983.

BREMNER, J.M. Total nitrogen. In: BLACK, C.A., ed. **Methods of soil analysis Chemical and microbiological properties**. Madison, American Society of Agronomy, p.1149-1178, 1965.

BREDEMEIER, C. **Predição da necessidade de nitrogênio em cobertura em trigo e aveia.** 101f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós - Graduação em Fitotecnia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

BUCUR, I. I. e SÃSÃRAN, E., **Relationship between algae and environment: an Early Cretaceous case study**, Trascău Mountains, Romania. Received: Published online: 6 August 2005. Springer-Verlag.

CARVALHO FILHO, J. Algas: **Uma alternativa para as comunidades pesqueiras? Panorama da Aqüicultura**. Disponível em: <http://www.panoramadaaquicultura.com. br/paginas/Revistas/84/Algas84.asp> Acesso em: 20.10.2004. 2004.

CRAIG, H. GORDON, L.I., **Deuterium and Oxigen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Stable Isotopoes in Oceanographic studies and paleotemperatures**. Spoleto, July 26-27, 1965. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 1-22. 1965.

COUTO, H.P., V.L.H. NERY, J.B. FONSECA, J. CHIQUIERI, L.C.R. CARNEIRO e C.T. LOMBARDI. **Fontes alternativas de cálcio e fósforo para poedeiras comerciais**. Rev. Bras. Zootecn., 37: 1419-1423; 2008.

CORDEIRO, L. **Fixação do nitrogênio**. In: KERBAUY, G. B. (Ed.). Fisiologia vegetal. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., p.76-93. 2004.

CHESTER, R. - **Marine Geochemistry**. 698 p., Unwin Hyman, London, U.K. ISBN: 004551108X; 0045511098; 1990.

CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM. H.J; MARSHALL-CROSSLAND, J.I.; LÊTESSIER, M.D.A. **Coastal fluxes in the anthropocene**. Springer Verlag, Berlin. 231 p. 2005.

CUSTÓDIO, Z. **Santa Cruz vive dilema da sobrevivência**. **Gazeta Online** [online],Vitória,28/jan/01 http://www.gazetaonline.com.br/jornalagazeta/010128/animjornal.htm acessado em 30 jan 2012.

CLEVERSON G. S., JUNIOR, A.G.F,., e BREHME, I., **Granulados litoclásticos,** Rev. Bras. Geof. vol.18 n°.3 São Paulo, 2000**.**

DAWSON, T.E., BROOKS, P.D., **Fundamentals os stable isotope chemistry and measurement. In: Unkovich M. et al. (Ed). Stable isotope techniques in the study os biological processes and functioning of ecosystems**. Dodrecht: kluwer Academic publisher, 2001. Cap. I, p. 1-18.

DEAN, T.A. e CONNELl, J.H., **Marine Invertebrates in an lagal succession. III. Mechanisms linking habitat complexity with diversity**. Journal of Experiemntal Marine Biology and Ecology, 109: 249-273,1987.

DECRETO n° 6678 VII **Plano Setorial para os Recursos do Mar**, Dezembro de 2008.

DELANEY, M. L. - **Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. Global Biogeochemical Cycles**, 12(4):562- 572. http://dx.doi.org/10.1029/98GB02263; 1998.

DIAS, Gilberto T. M., **Granulados Bioclásticos – Algas Calcárias**, Brazilian Journal of Geophyscs, vol. 18(3), 2000.

DOMMASNES, A. **On the fauna of Corallina officinalis** L. in western Norway. Sarsia 38: 71-86, 1969.

DONOHUE, S.J.; BRANN, D.E. **Optimum N concentration in winter wheat grown in the coastal plain region of Virginia**. Communication in Soil Science and Plant Analysis, Monticello, v.15, n.6, p.651-661, 1984.

DREW, E., **Production of geological structures by the green alga *Halimeda***. SPUMS Journal, 23(2): 93-102.

EDGAR, G.J., **The influence of plant struture on the species richness, biomass and secondary production of macrofaunal assemblages associated with western Australian seagrass beds. Journal of experimental Marine Biology and Ecology**, 137: 215-240. 1990.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997.

EVANGELISTA et al., XX **Congresso Brasileiro de Fruticultura 54th Annual Meeting of the Interamerican Society for Tropical Horticulture** 12 a 17 de Outubro de 2008 - Centro de Convenções – Vitória/ES. 2008.

EPSTEIN S, and MAYEDA, T.K., **Variantion of 18O content of waters from natural sources**. Geochim. Cosmochim. Acta. 4: 213-224.

FAURE, G., 1986. **Principles of isotope geology**. Second edition. Jonh Wiley e Sons, 562 p.

FAO. Training. **Manual on Gracilaria Culture and Seaweed Processing in China.** Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/field/003/AB730E/AB730E00.htm#TOC>. Acesso em: 13.08.2004. 1990.

FASSBENDER, M. **Química de suelos com enfasis em suelos de América Latina.** Turrialba, IICA, 398p. 1975.

FILHO, W.F.S., **Algas Calcárias: Generalidades e Ocorrências na Plataforma Continental Cearense**. Tese de Doutorado. Porto Alegre, 2002.

FOSTER, M., 2001. **Rhodoliths: between rocks and soft and plac**es. J. Phycol., 37, 659-667.

FREIRE, G.S.S., LIMA, S., MAIA, L.P., LACERDA, L.D., **Geochemistry of continental shelf sediments of the Ceará coast, NE Brazil**. In: LACERDA, L.D., SANTELLI, R.E., DUURSMA, E.K., ABRÃO, J.J. (eds.). Facets of Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments. Springer Verlag, Berlin p: 365-378, 2004.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.Second Revised Edition. Springer** – Verlag. Berlim Heidelberg New York. 486 p., 1981.

FRICK, F.M. e OLIVEIRA, V.A.B.; **Avaliação das Caracteristicas Químicas dos Solos que receberam Efluentes do processamento de Curtumes**. Congresso Brasileiro de Resíduos Orgânicos. 2006.

MACKENZIE, F. T.; VER, L. M.; SABINE, C.; LANE, M.; LERMAN, A. C, N, P, S **global biogeochemical cycles and modeling of global change**. In:

WOLLAST, R.; MACKENZIE, F. T; CHOU, L. (Ed.). Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag,. p.1-61. 1993.

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa Nº 27, de 5 de junho de 2006. Concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas em fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes**. Diário Oficial da República. Federativa do Brasil, Brasília, Seção 1, p.15. DF, 9 jun. 2006.

MOTTA G. P. G., **Controle de Qualidade Analítica (C.Q.A) Aplicado A Laboratórios de Controle de Qualidade de Água**, disponível em < http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes97/analitica.pdf> Acesso em 22 set 2012.

GALLOWAY, J. N. **Anthropogenic mobilization of sulphur and nitrogen: immediate and delayed consequences**. Annual Reviews, Energy Environment, v.21, p.261-293, 1996.

GREEN M, Taube H., **Isotopic fractionation in the OH-H_2O exchange reaction**. J. Phys Chem 67:1565–1566, 1963.

GHERARDI, D. F. M. E BOSENCE, D. W. J.,. **Composition and community structure of the coraline algal reef from Atol das Rocas, South Atlantic, Brazil.** Coral Reefs, 19(3), 205-219. 2001.

GHERARDI, D.F.M., **Community structure and carbonate production of a temperature bank from Arvoredo Island, sotther Brazil**. Braz. J. Oceanogr., 52(3/4), 207-224. 2004

GARRISON, T. **Essentials of Oceanography**. Belmont, CA. Wadsworth Publishing Company. 1995.

GOMES, A.S., PALMA, J.C.J. E SILVA, C.G., **Causas e conseqüências do impacto ambiental da exploração dos recursos minerais marinhos**. Brazilian Journal of Geophysics, Vol. 18(3), 2000.

GUERRIERO, A.; D'AMBROSIO, M.; PIETRA, F. **Novel Hydroxyicosatetraenoic and Hydroxyicosapentaenoic Acids and a 13-Oxo Analog.Isolation from a Mixture of the Calcareous Red Algae Lithothamnion corallioidesand Lithothamnion calcareumof Brittany Waters**.Helvetica Chimica Acta, v. 73, p.2183-2189, 2004.

GUIRY, M.D. & GUIRY, G.M. AlgaeBase. **World-wide electronic publication, National University of Ireland,** Galway. http://www.algaebase.org; <acesso em 20 /01/08>, 2009.

GREENE, T. F. **Marine Science**. New York, AMSCO School Publications Inc. 1998.

GREISCHAR, L., HASTENRATH, S. **The rain seasons of the 1990s in northeast Brazil: Real-time forecast and verification**. Journal of Climate, v. 13, p. 3821-3826, 2000.

GROSSMAN E.L., KU T.L. **Aragonite-water isotopic paleo-temperature scale base on benthic foraminifera**, Hoeglundia elegans. Abstract: Geological Society of America, 13, 464. (1981)

GROSSMAN EL, KU T-L **Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects.** Chem Geol 59:59–74, 1986.

HASTENRATH, S. **Interannual and longer-term variability of upper air circulation in the Northeast Brazil-Tropical Atlantic setor**. Journal of Geophysical Reasearch, v. 105 (D6), p.7327-7335, 2000.

HANSEN, J.E., NAZARENKO, L., RUEDY, R., SATO, M., WILLIS, J., GENIO, A.D., KOCH, D., LACIS, A., LO, K., MENON, S., NOVAKOV, T., PERLWITZ, J., RUSSELL, G., SCHMIDT, G.A. & TAUSNEV, N. 2005. **Earth's energy imbalance: confirmation and implications**. Science Express 11102521 (28 April 2005).

HAMDY, A. A., **Biosorption of Heavy Metals by Marine Algae**. J. Current Microbiology Vol. 41, pp. 232–238. DOI: 10.1007/s002840010126. 2000.

HILLIS, L., **Recent calcified *Halimedacea***. In: Ridding, R. (ed). Calcareous algae and stromatolites. Springer-Verlag, Berlin, p. 167-188. 1991.

HOLMES C.W., **∂^{18}O variations in the *Halimeda* of Virgin Island sands: evidence of cool water in the northeast Caribbean, Late Holocene**. Journal of Sedimentary Petrology, 53 , 429–438. 1983.

HOEFS, J., **Stable Isotope Geochemistry**. Berlin. Springer-Verlag. 241p. 1987.

HUA TANG, JIAGUO YU, XIUFENG ZHAO; **Controlled synthesis of crystalline calcium carbonate aggregates with unusual morphologies involving the phase transformation from amorphous calcium carbonate**. Materials Research Bulletin, 2008.

HTTP://www.seafriends.org.nz – Web page da organização não-governamental Seafriends, Nova Zelândia. Acessado em 10/08/2012.

HTTP://www.**faperj**.br/boletim_interna.phtml?obj_id=4370. Acessado em 12/03/2012.

HTTP://www.imirante.globo.com/. Acessado em 08/09/2012.

IGARASHI et al., **Aspectos do cultivo de algas Marinhas com vistas a Sustentabilidade da Atividade**. CTA-UFC. 2002.

JONES, C.G., LAWTON, J.H. E SHACHAK, M. 1997. **Positive and negative effects of organism as physical ecosystem engineers**. Ecology, 78 (7): 1946-1957.

JOHNSON K.S., **Carbon dioxide hydration and dehydration kinetics in seawater**. Limnol Oceanogr 27:849–855, 1982.

J.R.M. DA SILVA, J. SUGUIO e E. SALATI - **Carbon and oxygen isotopic composition of pelecypod shells of the Brazilian coastline ant their environmental significance** - Bol. IG, Instituto de Geociências, USP., V. 10: 79-90,1979.

J.R. Farias fertilizantes (http://www.turfa.com.br/index01.asp), acessado 2012.

JAHAN K, MOSTO P, MATTSON C, FREY E, DERCHAK L., **Waste management and the environment II**: (Rhodes, 29 September - 1 October 2004). International Conference on Waste Management and the Environment No2, Rhodes , Grece (29/09/2004). pp.223-232. 2004.

KEATS,D.W., **Introduction to coralline algae**. http://www.botany.uwc.ac.za/clines/ > 16/03/2012.

KIM S.T, O'NEIL J.R., **Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates**. Geochim Cosmochim Acta 61:3461–3476, 1997.

KLEYPAS, J.A. & LANGDON, C. **Overview of CO_2-induced changes in seawater chemistry**. Proc. 9th Int. Coral Reef Symp. 2: 1085-1089. 2002.

LAHAYE, M. **Developments on gelling algal galactans,their structure and physico-chemistry**. Journal of Applied Phycology, v. 13, p.173–184, 2001.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. **Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining**. Journal of Geochemical Exploration, Vol 58, Issues 2-3, 223-229 p., 1997.

LACERDA, L. D., MARINS, R. V.,**Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil**. Geochemica Brasiliensis, 20(1): 123-135. 2006.

LEE, R.E., Phycology. **Cambridge University Press**, Cambridge. 2a ed. 645 p. 1989.

LITTER, M.M., LITTER, D.S. E HANISAK, N.D., **Deep-water rhodolith distribution, productivity ad growth history at sites of formation and subsequent degration**. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 150: 163-182, 1991.

LIMA, L.M.L de; FERNANDES, D.L.; SOUZA, M.W.R.; MELO, P.C. de; TEODORO, E.F.T.; LUZ, J.M.Q.; ALMEIDA, F.G.; CARVALHO, J.O.M. **Doses de *Lithothamnium calcareum* sobre o desenvolvimento de plantas de pimentão**. Horticultura Brasileira, v.20, n.2, julho, 2002. Suplemento 2.

LORIUS, C., PE´ PIN, L., RITZ, C., SALTZMANK, E. & STIEVENARD, M. **Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica**. Nature 399: 429-436.1999.

MACARI, M., R.L. FURLAN E L. GONZALES., **Fisiologia aviária aplicada a frangos de corte**. FUNEO/UNESP. Jaboticabal p.375. 2002.

MADUREIRA, L.A. dos S.; **Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do oceano Atlântico Nort**e. Química Nova. V. 25, n.5, p. 814-824, 2002.

MACINTYRE, I.G., E REID, R.P., **Crystral alteration in a living calcareous alga (*Halimeda*): Implications for studies in skeletal diagenesis**. Journal of Sedimentary Research, A65(1): 143-153.

MARLIER J.F, O'LEARY M.H., **Carbon kinetic isotope effects on the hydration of carbon dioxide and the dehydration of bicarbonate ion**. J.Am.Chem Soc. 106:1054–5057, 1984.

MARRACK, E. C.,. **The relationship between water motion and living rhodolith in the southwestern Gulf of Califórnia, Méxic**o. Palaios, 14(2), 159-171. 1999.

MALM, O. **Estudo da poluição ambiental por metais pesados no sistema do Rio Paraíba do Sul - Guandú através de metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos. Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado em Biologia) - Instituto de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 1986.

METRI, R., **Ecologia de um Banco de Algas Calcárias da Reserva Biológica Marinha do Arvoredo, SC, Brasil**, Tese de Doutorado, 2006.

MELO, P.C., e NETO, A.E.F., **Avaliação do *lithothamnium* como corretivo da acidez do solo e fonte de nutrientes para o feijoeiro**. Parte da tese de Doutorado de PAULO CÉSAR DE MELO. Ciênc. agrotec., Lavras. V.27, n.3, p.508-519, maio/jun., 2003

MILLIMAN, J.D. E BARRETO, H.T., **Upper continental margin sedimentation off Brazil.** Part I. Background. Contr. Sedimentology, Stuttgart. (4). 1-10. 1975a.

McCONNAUGHEY, T.A., **^{13}C and ^{18}O isotope disequilibria in biological carbonates. 1**. Patterns. Geochim Cosmochim Acta 53:151–162, 1989a.

McCONNAUGHEY T.A., **^{13}C and ^{18}O isotope disequilibria in biological carbonates. 2.** In vitro simulation of kinetic isotope effects. Geochim Cosmochim Acta 53:163–171, 1989b.

McCONNAUGHEY T.A., **Sub-equilibrium ^{18}O and ^{13}C levels in biological carbonates: carbonate and kinetic models**. Coral Reefs 22:316–327, 2003.

MOLLENNHAUGER,G., SCHNNEIDER, R.R., JENNERRJAHN, T., MULLER, P.J., MULLER, P.J., WEFER, G., **Organic carbon accumulation in the South Atlantic Ocean: its modern, mid-holocene and last glacial distribution. Global and Planetary Change**, v. 40, n.3, p. 249-226, 2004.

MOOK,. W. G.,.**Geochemistry of stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in Netherlands** - Tese de doutoramento, Gronigen, Holanda. 1968.

MUSSA, D., **Paleobotânica**. In: Carvalho, I. de S., 2000. Paleontologia. Ed. Interciência. Rio de Janeiro. 628 p., 2000.

MULLER, H.; MORAIS, J.O.; TINTELNOTT, R. **Metais pesados em sedimentos costerios do litoral do Brasi**l. Na. 1º Inter. Symp. Environm. Geochem. Tropical Coutries, Niterói, CD Rom, p 1-4. 1999.

McHUGH, D. J. **A guide to the seaweed industry**. In: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Rome, 2003 em: http://www.fao.org/DOCREP/006/Y4765E/y4765e00.htm#Contents Acesso em: 14.08.2004. 2003.

NASCIMENTO, F.S., FREIRE, G.S.S., E MIOLA, B., **Caracterização geoquímica dos granulados marinhos da plataforma continental do Nordeste do Brasil**. Revista de Geologia, vol. 22, nº1, 15-26, 2009.

NAVARRO, D. A. e STORTZ C. A.; **Isolation of xylogalactans from the Corallinales: influence of the extraction method on yields and compositions.** Carbohydrate Polymers, v. 49, p.57-62, 2002.

NEWELL, R.C.; SEIDERER, L.J. e HITCHCOCK, D.R., **The impact ofdredging works in the coastal waters: a review of the sensitivity to disturbance and subsequent recovery of biological resources on the seabed**, Oceanography and Marine Biology: an Annual Review, 36: 127 - 178. 1998

OLIVEIRA, E.C**., Is there a relation among the global warming the missing carbon and the calcareous algae?** An. Acad. Bras. Cienc., 68(1), 18-21. 1999.

PARAQUETI, H. H. M. **Estudo da especiação de mercúrio e da matéria orgânica dissolvida na coluna d'água do complexo costeiro do litoral do estado do Rio de Janeiro: Baía de Sepetiba.** Tese (Doutorado em Geoquímica) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói. 151 p., 2005.

PAIVA, J. B. D. **Métodos de Cálculo do Transporte de Sedimentos em Rios. Hidrologia Aplicada a Gestão de Pequenas Bacias Hidrográficas**. Porto Alegre. ABRH, cap. 12, p. 313-364. 2001.

PERREIRA, S.B. **A natureza geoquímica da matéria orgânica transportada para a foz do rio Amazonas (Brasil, região norte**). Programa REVIZEE. Portugal, 2001. p. 73-74.

PESSOA NETO, A.R. **Estudo geoquímico em sedimentos do trecho oceânico do Atlântico de Salvador (BA) ao cabo de São Tomé (RJ). Geoquímica e meio ambiente**. 2001. 96 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente). Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, 2001.

PETIT, J.R., JOUZEL, J., RAYNAUD, D., BARKOV, N.I., BARNOLA, J.-M., BASILE, I., BENDER, M., CHAPPELLAZ, J., DAVISK, M., DELAYGUE, G., DELMOTTE, M., KOTLYAKOV, V.M., LEGRAND, M., LIPENKOV, V.Y., LORIUS, C., PE´ PIN, L., RITZ, C., SALTZMANK, E. & STIEVENARD, M. **Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core**, Antarctica. Nature 399: 429-436. 1999.

PETERSON, B.J., FRY, B., **Stable isotopes in ecosystem studies**. Annual Review of ecology Systematics, Palo Alto, v.18, p. 293-320. 1987.

PERIC, J.; VUCAK, M.; KRSTULOVIC, R.; BRECEVIC. LJ.; KRALJ. D.; **Phase transformations of calcium carbonate polymorphs**. Thermochimica Acta, 277, p.175-186. 1996.

POSER, G.L. Polissacarídeos. In: SIMÕES, C.M.O et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**, 6°ed.-Porto Alegre:Editora da UFRGS; Florianopolis:Editora da UFSC, cap. 19, p. 498-517, 2007.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**.Piracicaba: Ceres, Potafos,. 343p. 1991.

RICHARDSON, P.L., McKEE, T.K., **Average seasonal variation of the Atlantic equatorial currents from historical ship drifts**. Journal of Physical Oceanography, v.14 (7), p.1226-1238, 1984.

RODRIGUES, R., **Chemostratigraphy**. In: Koutsoukos, E. (ed). Applied Stratigraphy. Amsterdam: springer, p. 165-178. (Topics in Global Geobiology. V.23). 2005.

SANDERS, C. J. **Taxas de sedimentação, acumulação e fluxos de Mercúrio na Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói. 65 p., 2005.

SANTOS, V.L.C.S., SANTOS., R.S., SANTOS, E.A., FILHO.,G.O, CARVALHO, A. M., **Materia Orgânica na Plataforma Continental Brasileira: Origem, Importância e Implicações**. Candombá, Revista Virtual, v.1, n.2, p.126-145, 2005.

SOUZA, R. S.; FERNANDES, M. S. **Nitrogênio**. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.215-252. 2006.

SUMIDA, P.Y.G. E PIRES-VANIN, A.M.S., **Benthic associations of the shefbreak and upper slope off Ubatuba – SP, south-eastern Brazil**. Estuarine Coastal and Shelf Science, 44: 779-784., 1997.

SCHULZ, K.G, ZONDERVAN, I, GERRINGA, L.J., TIMMERMANS, K.R., VELDHUIS, M.J., RIEBESELL, U., **Effect of trace metal availability on coccolithophorid calcification**. Nature. 430(7000):673-676. 2004.

STEPHENS, M.P., KADKO, D.C., SMITH, C.R., LATASA, M., **Geochemistry Cosmochim**. Acta, v.61, p. 4605, 1997.

STELLER, D.L. E FOSTER, M.S., **Environmental factors influencing distribution and morphology of rhodoliths in Bahia.** Concepcion, B.C.S., México. Journal of Experimental marine Biology and Ecology, 194: 201-212, 1995.

SIEGENTHALER U, MUNNICH K.O., **$^{13}C/^{12}C$ fractionation during CO_2 transfer from air to sea.** In: Bolin B (ed) Carbon cyclemodelling. Wiley, New York, pp 249–257, 1981.

SMITH J.E, RISK M.J, SCHWARCZ H.P, MCCONNAUGHEY T.A, KELLER N.B., **Deep-sea corals as paleotemperature indicators: over-coming ‘‘vital effects’**’. Palaios 15:25–32, 2000.

SHACKELTON, N.J., **The Carbon isotope report of the Cenozioc: history of organic burial and of the ocean and atmosphere, marine petroleum source rocks**. In: Brooks, J.; Fleet, A. (Eds). Marine Petroleum source rocks. Londres. (London Geological Society Special Publications, 26). p. 255-276. 1987.

SPANOS, N.; KOUTSOUKOS, P. G.; **The tranformation ofvaterite to calcite: effect of theconditions of the solutions in contact with the mineral phase**. Journal of Crystal Growth, 191, p.783-790. 1998.

STIRK, W. A. & VAN STADEN,J., **Desorption of Cadmium and the Reuse of Brown Seaweed Derived Products as Biosorbents**. Botanica Marina. Volume: 45, Issue: 1. 2002.

STOKES, M.D. LEICHTER, J.J., WING, S. and FREW, R., **Temperature variability and algal isotopic heterogeneity ona Floridian coral reef.** Marine Ecology. ISSN 0173-9565. Marine Ecology 32 (2011) 364–379. Blackwell Verlag GmbH. 2011.

TESTA, V. E BOSENCE, D.W.J., **Physical and biological controls on the formation of carbonate and siliciclastic bedforms on the North-east Braz**. Shelf Sedimentol., 46, 279-301. 1999.

TOKUTAKE, L.R., **Bioestrtigrafia de nanofósseis calcários e estratigrafia de Isótopos (C e O) do talude médio, Quaternário, porção N da Bacia de Campos, ES**. Dissertação de mestrado, Porto alegre, 2005.

THORNTON R., **Solvent isotope effects in H_2O^{16} and H_2O^{18}** J. Am. Chem. Soc. 84:2474–2475, 1962.

VIDAL, R.M.B, **Caracterização Hidrológica e Geoquímica das áreas adjacentes aos bancos oceânicos do Nordeste Brasileiro.** Tese de Doutorado, 2004.

WALDROUP, P.W.. **Bioassays remain necessary to estimate phosphorus, calcium bioavailability**. Feedstuffs, 68: 13-20. 1996.

WILSON, S., BLAKE, C., BERGES, J. A., MAGGS, C. A., **Environmental tolerances of free-living coralline algae (maerl): implicationsfor European marine conservation**. Biological Conservation, 120: 279–289. 2004.

WHITE, R.M.P, DENNIS P.F, ATKINSON T.C., **Experimental calibration and field investigation of the oxygen isotopic fractionation between biogenic aragonite and water**. Rapid Commun Mass Spectrom 13:1242–1247,1999.

WHITTEN, K. W., DAVIS, R. E., PECK, L. M. **The resources of the ocean** General Chemistry; with qualitative analysis. 7ª ed. Belmont, Brooks/Cole, 2004, p. 11.

YAN, X., **Assessment of calcareous alga Corallina pilulifera as elementalprovider.** Biomass and Bioenergy, 16: 357- 360. 1999.

ZEPEDA, V. **Algas calcárias: lucros em terra e vidas no fundo do oceano**. http://www.faperj.br/boletim_interna.phtml/obj_id=4370. Acessado 10/08/2013.

ZHOU G-T, ZHENG Y-F., **Kinetic mechanism of oxygen isotope disequilibrium in precipitated witherite and aragonite at low temperatures: an experimental study**. Geochim Cosmochim Acta 66:63–71, 2002.