

## Caracterização química de vegetal holocênico mineralizado procedente de Camocim, Ceará

*Chemical characterization of mineralized holocene plant from Camocim, Ceará, Brazil*

Sérgio Augusto Santos Xavier<sup>1</sup> , Maria Somália Sales Viana<sup>2</sup> , Elnatan Bezerra de Souza<sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Departamento de Pós-Graduação em Geologia, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará - UFC, Bloco 912, Campus do Pici, CEP 60455-760, Fortaleza, CE, BR (sergio.s.xavier@hotmail.com)

<sup>2</sup>Museu Dom José - MDJ, Laboratório de Paleontologia, Universidade Estadual Vale do Acaraú - UVA, Sobral, CE, BR (somalia\_viana@hotmail.com)

<sup>3</sup>Coordenação do Curso de Biologia, Centro de Ciências Agrárias e Biológicas, Universidade Estadual Vale do Acaraú - UVA, Sobral, CE, BR (elbezsouza@gmail.com)

Recebido em 18 de janeiro de 2018; aceito em 06 de setembro de 2018.

### Resumo

Este estudo teve como foco a análise e a identificação da composição química de restos vegetais mineralizados por soterramento, presentes em eolianitos, oriundos da zona litorânea de Camocim, a fim de determinar de maneira qualitativa e quantitativa a identidade mineral na qual esses materiais foram preservados. As análises foram feitas a partir da técnica de espectrometria por dispersão de energia de raios X em microscópio eletrônico, sendo considerado um método qualitativo e semiquantitativo para a identificação elemental de materiais. Cinco amostras foram preparadas de acordo com as normas de utilização da Central Analítica do curso de Física da Universidade Federal do Ceará, onde as análises foram realizadas; as amostras foram fragmentadas ao máximo de 1 cm e, em seguida, metalizadas com ouro, posteriormente observadas em microscópio eletrônico varredura modelo Inspect S50, da marca FEI, que conta com um espectrômetro por energia dispersiva de raios X. Os resultados mostraram que as cinco amostras não apresentaram variações significativas entre suas composições químicas, sendo essencialmente formadas por carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), que constitui mais de 90% da composição de cada uma, proveniente dos bioclastos marinhos abundantes no conteúdo sedimentar da zona costeira de Camocim. Elementos traço como magnésio, silício, alumínio, ferro e cloro também foram identificados. A presença desses elementos pode estar relacionada à diversa origem diagenética composicional dos sedimentos depositados no litoral da região.

**Palavras-chave:** Eolianitos; Zona costeira; Vegetais; Ceará; Holoceno.

### Abstract

This research focused on analyzing and identifying the chemical composition of plants remains mineralized by burial, present in eolianites, from the Camocim coastal zone, in order to find qualitative and quantitative ways of preserving these materials' mineral identity. The analyses were made by Energy Dispersive X ray Spectrometer technique in electronic microscope, a qualitative and semi-quantitative method used for materials elemental identification. We also prepared five samples following the Physics degree's Central Analytica utilization norms of Universidade Federal do Ceará, where analyses were made; the samples were fragmented to the limit of 1 cm, following sputter coating by gold, later observed in scanning electronic microscope Inspect S50 FEI, that has an Energy Dispersive X ray Spectrometer. Results revealed that these five samples didn't present significant variations between their chemicals compositions, being primarily made of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>), which represent more than 90% of the composition in each one, deriving from plentiful marine bioclasts in sedimentary contents of Camocim coastal zone. Trace elements like magnesium, silicon, aluminum, iron and chlorine were present as well, and their presence may be related to diverse diagenetic compositional origin of deposited sediments at the coastland.

**Keywords:** Eolianites; Coastal zone; Plants; Ceará; Holocene.

## INTRODUÇÃO

Dunas são feições que estão em constante estado de mudança, sendo construídas e destruídas pela ação do vento (Rogers e Nash, 2003). São formadas por sedimentos granulares de diferentes tamanhos e origens, às vezes com a presença de restos esqueletais (conchas, fragmentos de corais) que durante a sua evolução geológica podem ser cimentados e/ou solidificados. Como resultado desse endurecimento, são formadas estruturas geológicas chamadas eolianitos, que, segundo Sayles (1931), é toda rocha sedimentar cuja deposição foi controlada pela ação do vento. No lado oeste do município de Camocim, estado do Ceará, os eolianitos surgem de forma descontínua ao longo da costa, ganhando destaque na paisagem devido a sua forma característica de “morro”. Nesses afloramentos, cortando as camadas arenosas, ocorre a presença de porções vegetais mineralizadas.

Os sedimentos recentes que constituem a zona litorânea de Camocim possuem diferentes origens diagenéticas, sendo o resultado da desagregação de vários tipos de rocha e bioclasto marinho. Segundo Colares et al. (2016), a configuração sedimentológica do estuário do rio Coreau apresenta fácies de natureza arenosa a argiloarenosa entre a desembocadura e o limite interno do estuário, o qual apresenta um padrão típico com influência de ondas na foz e de marés ao longo do seu curso. Na área próxima à foz, predominam os sedimentos arenosos, nos quais a granulometria varia de média a grossa com presença de cascalhos litoclásticos esparsos; entre o Porto de Camocim, a Ilha Trindade e a Ilha Grande os registros sedimentares variam de arenosos a arenolamosos, com as margens predominantemente constituídas por argilas à montante do rio. A grande influência de carga do estuário do Rio Coreau, combinada à direção dos ventos alísios e a processos da hidrodinâmica marinha local, além de uma corrente de transporte no sentido E-W, são responsáveis pela deposição de sedimentos nas praias ao largo oeste do município (Farrapeira Neto e Moraes, 2014).

O presente estudo teve como objetivo a análise e a identificação da composição química de restos vegetais mineralizados por soterramento, oriundos da zona litorânea de Camocim, onde há intensa dinâmica e sistema de sedimentação ativo, a fim de determinar de maneira qualitativa e quantitativa a identidade mineral na qual esses materiais foram preservados.

### Espectrometria por dispersão de energia de raios X

As análises feitas a partir da técnica espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS) são geradas por um feixe de elétrons, neste caso proveniente de um microscópio

eletrônico de varredura (MEV) que, ao incidir sobre a amostra, interage com a sua superfície, produzindo fótons e raios X característicos, nos quais os comprimentos de onda são distintos para cada elemento atingido pelos elétrons no ponto de incidência. Isso nos permite saber em instantes qual elemento químico está sendo observado. Os sinais produzidos pelo choque do feixe com a amostra são captados e seus dados convertidos em gráficos na forma de espectros do alcance de energia em função da intensidade dos picos (Chinaglia e Correa, 1997; Aguiar, 2014). É uma técnica que tem como padrão as energias de cada um dos elementos e seu *software* já vem com calibrações eletrônicas para alguns deles, espalhados na faixa espectral, onde, a partir delas, automaticamente são feitas quantificações de toda a tabela, sendo assim considerada uma técnica qualitativa e semiquantitativa.

A utilização conjunta da EDS com o MEV possui grande relevância e auxílio nos estudos e na caracterização petrográfica nas Geociências, uma vez que a técnica fornece a imediata identificação química, além de imagens da distribuição espacial dos elementos nas amostras analisadas, gerando modelos ou mapas composicionais.

### Aspectos geomorfológicos dos eolianitos do Ceará

Os eolianitos são uma unidade geológica rara no Brasil, ocorrendo apenas no Nordeste do país. Suas estruturas e composição fornecem dados importantes no que diz respeito à dinâmica eólica e a condições climáticas do ambiente costeiro regentes à época de sua formação. Os afloramentos são bastante distinguíveis na paisagem, ocorrendo de forma descontínua ao longo do litoral cearense, apresentando excelente estado de conservação de suas estruturas deposicionais internas (Carvalho et al., 2008). De forma geral, são formados por areias quartzosas de granulação fina a média, variando a cor de cinza a vermelho, organizadas em camadas tabulares com estratificação plano-paralela, acanalada ou cruzada, podendo ser friáveis ou consideravelmente litificados por meio da percolação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) proveniente de bioclastos retrabalhados em seu conteúdo (Carvalho e Maia, 1990; Carvalho et al., 2008).

Mesquita et al. (2016) observaram ao longo do litoral oeste diferentes fácies formadas por arenito médio bem selecionado, com estratificação cruzada de baixo ângulo, estratificação cruzada festonada e com superfície de truncamento em “Z”, cujo conteúdo bioclástico pode variar entre 10 e 20%, composto de fragmentos de algas calcárias *Corallina officinalis*. Na porção noroeste do Estado, depósitos superficiais de algas do gênero *Lithothamnium* são predominantes no suprimento sedimentar da plataforma externa do município de Camocim (Dias et al., 2011).

## Relevância do registro vegetal no contexto ambiental

A zona próxima à praia é uma área de alto estresse para as plantas que ali vivem. O vento que sopra constantemente, as altas temperaturas, a intensa insolação e a água salina são alguns dos fatores que influenciam a ocupação vegetal nessa região. A forma e a evolução das dunas são altamente influenciadas pela morfologia e pelos hábitos de crescimento da vegetação que a coloniza; isso se dá pela capacidade adaptativa dessas plantas a vários tipos de perturbação — como soterramento, vento carregando areia e erosão pelas ondas — e fatores que inibem o crescimento, como a maresia, altas temperaturas, o nível de umidade e a escassez de nutrientes (Ranwell, 1972; Packham e Willis, 1997).

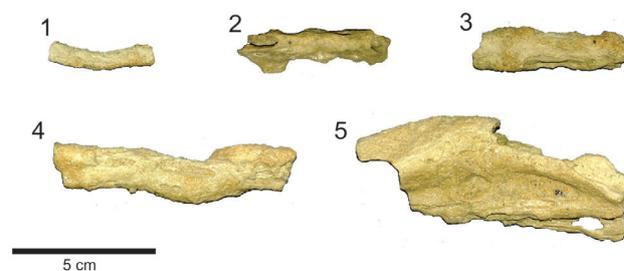
A presença de restos de plantas mineralizados *in situ* em sedimentos antigos é um importante fator para interpretação ambiental, sugerindo que tal localidade já teve condições capazes de suportar vida complexa no passado, permitindo inferir quais foram tais condições e se ainda prevalecem nos dias atuais. Qualquer comunidade vegetal de uma duna ou um complexo é o resultado da interação entre a tolerância das espécies, o substrato arenoso e os fatores abióticos que regem o ambiente (Maun, 2009). Espécies como gramíneas, ciperáceas ou trepadeiras são as primeiras a colonizarem uma área perturbada ou destituída de vida. Em ambientes costeiros, a colonização também ocorre após a estabilização das dunas por vegetais pioneiros, tornando-as locais receptíveis a plantas mais frondosas, como subarbustos ou arbustos (Scarano, 2002; Araújo e Pereira, 2004). Dessa forma, a comunidade vegetal assume o papel de indicador biológico ambiental, fornecendo valiosas informações sobre o clima, a temperatura e o solo (Gurevitch et al., 2009).

## MATERIAIS E MÉTODOS

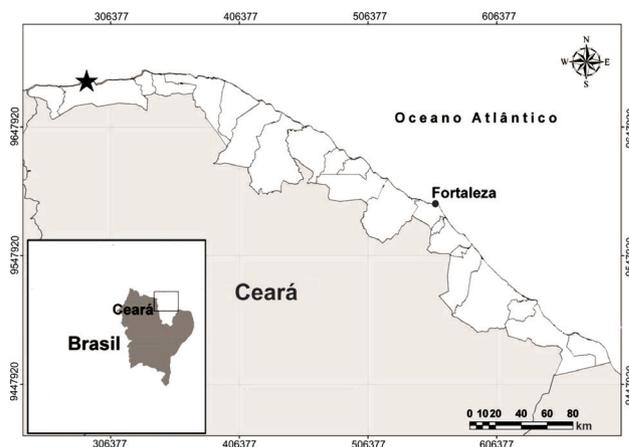
As amostras analisadas (Figura 1) fazem parte do material vegetal mineralizado coletado nos eolianitos do litoral oeste do município de Camocim ( $02^{\circ}52'34.0''S/040^{\circ}55'32.4''W$ ) (Figura 2). Inicialmente, todo o material coletado em Camocim foi limpo e armazenado temporariamente no Laboratório de Paleontologia da Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA). Posteriormente, as amostras serão catalogadas e depositadas na Coleção de Recentes, na seção de Paleontologia do Museu Dom José.

As cinco amostras selecionadas foram fragmentadas com a ajuda de cinzel e martelo leves até no máximo 1 cm de comprimento, a fim de obedecer aos critérios de utilização do MEV. Esse procedimento foi necessário devido ao médio grau de litificação das amostras,

difíceis de serem fragmentadas sem o uso de ferramentas. Em seguida, ocorreu a preparação de acordo com as normas de utilização da Central Analítica do curso de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC), onde as análises foram realizadas. Os fragmentos com no máximo 1 cm de largura foram adequadamente montados em *stubs* e levados à metalização em ouro, a vácuo, para evitar a acumulação de carga elétrica do feixe primário de elétrons e a geração de artefatos na imagem durante a visualização, além de melhorar o nível de emissão de elétrons secundários. Por fim, o material foi observado no MEV modelo Inspect S50, da marca FEI, o qual conta com o acessório EDS. O microscópio possui três computadores acoplados: o primeiro responsável pelo suporte ao programa de litografia de elétrons (Raith); o segundo suporta a microanálise de raios X (*software* AZtec 2.0, Oxford); e o terceiro suporta o programa básico de controle do microscópio (FEI).



**Figura 1.** Amostras antes da preparação que foram submetidas às análises de espectrometria por dispersão de energia de raios X.



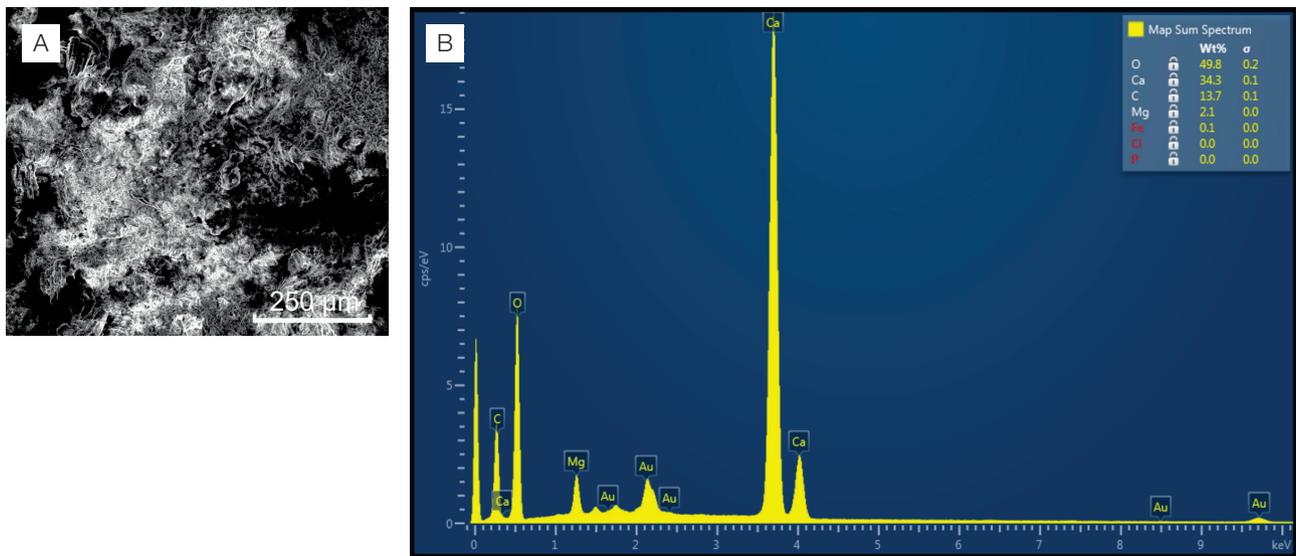
**Figura 2.** Mapa do litoral cearense mostrando o ponto de origem das amostras (canto superior esquerdo) na zona costeira de Camocim (modificado de Bezerra e Maia, 2012).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

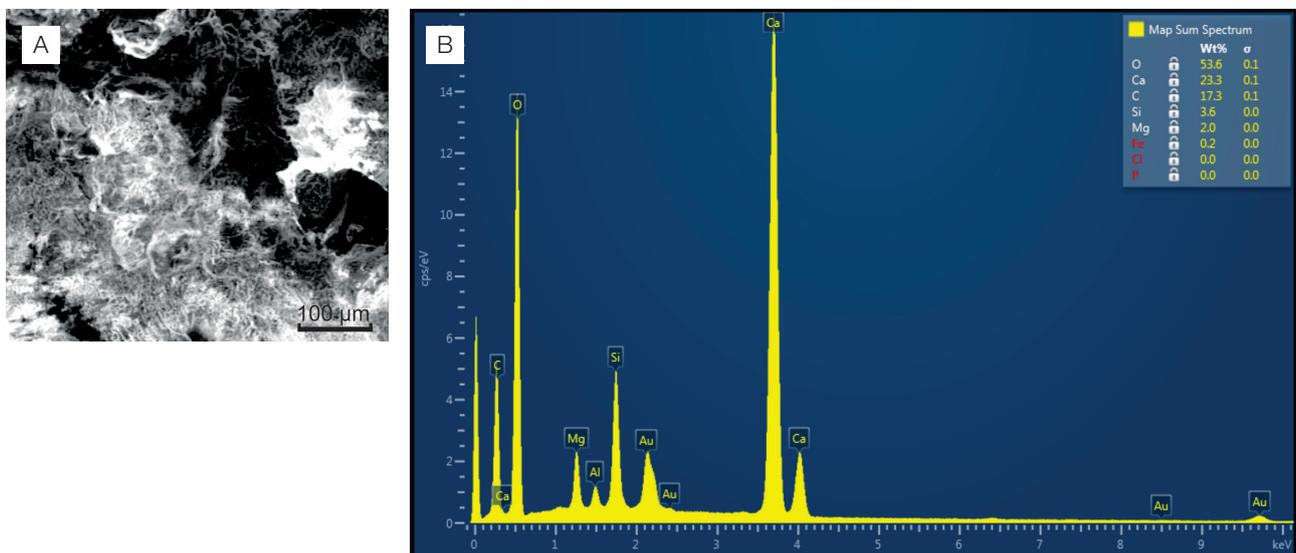
Foram gerados cinco espectrogramas, com os eixos cartesianos na forma do espectro relativo ao número de contagens e alcance dos picos (cps/eV) em função da energia (keV) dos elementos químicos identificados em cada amostra (Figuras 3 a 7). O teor em peso de cada elemento (wt%) e suas correspondentes margens de erro, expressas pela letra  $\sigma$  (sigma minúsculo), são exibidos em uma tabela. O elemento

ouro (Au) presente em todas as amostras é proveniente do processo de metalização do material e não faz parte da sua composição original.

Oito elementos foram identificados (cálcio, oxigênio, carbono, magnésio, silício, alumínio, cloro e ferro) em diferentes concentrações, distribuídos entre as cinco amostras (Tabela 1). Oxigênio, cálcio e carbono foram os mais representativos, formando, juntos, mais de 90% da composição de cada amostra. Não houve grande discrepância



**Figura 3.** (A) Micrografia da amostra 1; (B) espectrograma exibindo a presença de carbono, oxigênio, magnésio e cálcio, além da presença de ouro, que se deve ao recobrimento.

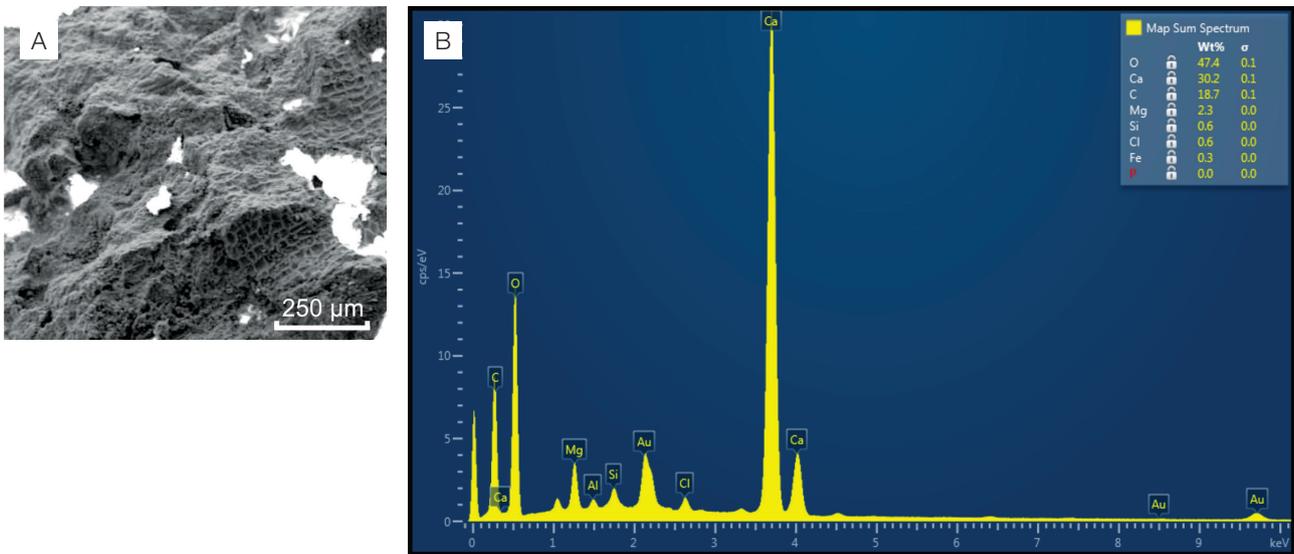


**Figura 4.** (A) Micrografia da amostra 2; (B) espectrograma revelando a presença de carbono, oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio e ferro, além do ouro proveniente do recobrimento da amostra.

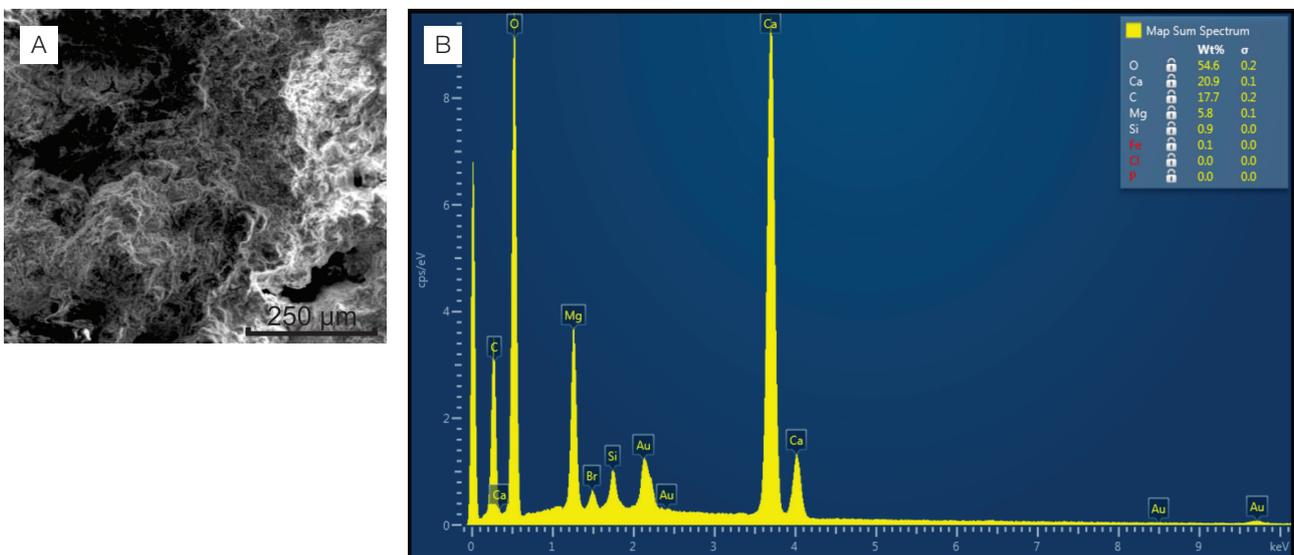
entre as concentrações de magnésio, fluando entre 2,0 e 2,5%, porém com uma variação de 5,8% na amostra 4; a amostra 1 foi a única onde não foi constatada a presença de silício. As porcentagens de alumínio, cloro e ferro não puderam ser mensuradas na legenda dos mapas espectrais devido as suas baixas concentrações, surgindo apenas como elementos traço.

As grandes concentrações de oxigênio, cálcio e carbono presentes na forma de  $\text{CaCO}_3$  estão diretamente relacionadas

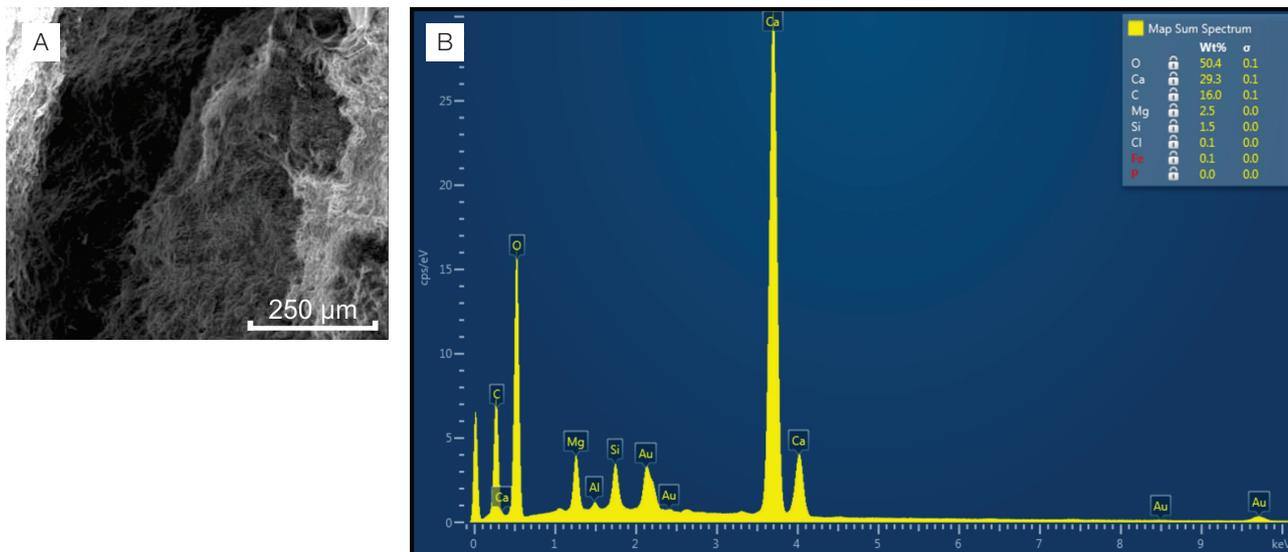
à composição sedimentar da plataforma continental interna do litoral oeste do município de Camocim, formada por areias litobioclásticas até à isóbata — 30 m; restos de corais, conchas de moluscos e depósitos superficiais de algas calcárias do gênero *Lithothamnium* são alguns dos bioclastos predominantes na plataforma externa adjacente (Dias et al., 2011). A origem desse carbonato na composição das amostras se deve, principalmente, ao fato de a mineralização dos restos vegetais ter ocorrido ao mesmo tempo que



**Figura 5.** (A) Micrografia da amostra 3; (B) espectrograma mostrando a presença de carbono, oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio e ferro, além do ouro proveniente do recobrimento da amostra.



**Figura 6.** (A) Micrografia da amostra 4; (B) espectrograma exibindo os elementos químicos carbono, oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio e ferro. É evidente o efeito do relevo na amostra, gerando uma curvatura positiva bastante acentuada.



**Figura 7.** (A) Micrografia da amostra 5; (B) espectrograma mostrando a presença dos elementos químicos carbono, oxigênio, magnésio, alumínio, silício, cálcio e ferro, além do ouro proveniente do recobrimento dessa amostra.

a litificação dos eolianitos, por meio do processo de dissolução dos bioclastos pela água meteórica que percolou os espaços granulares do sedimento arenoso, substituindo a matéria orgânica original por meio da permineralização celular; um processo preservacional comum observado em paleobotânica (Iannuzzi e Vieira, 2005).

A discrepância nas concentrações de silício deve-se provavelmente ao fato de que este é um elemento relativamente inerte e pouco solúvel, proveniente do material arenoquartzoso transportado pela descarga hídrica do rio Coreaú, carregado até o oceano e depositado na praia pelos ventos por meio da ação da deriva litorânea (E-W) (Meireles e Vicente da Silva, 2002). Essa grande competência de drenagem do rio Coreaú, carregando sedimentos continentais de diferentes origens diagenéticas, exerce grande influência na constituição sedimentológica do litoral oeste de Camocim, explicando a presença de elementos traço como alumínio, magnésio, cloro e ferro na composição das amostras.

## CONCLUSÕES

As cinco amostras não apresentaram variações significativas em sua composição química, sendo essencialmente formadas por  $\text{CaCO}_3$ , que constitui mais de 90% da composição total de cada uma. Esse carbonato é proveniente da dissolução dos bioclastos que compõem os sedimentos da região, formados por algas calcárias do gênero *Lithothamnium*. A presença de magnésio, silício e outros elementos associados (alumínio, cloro e ferro) em concentrações menores e irregulares pode estar relacionada à origem diagenética composicional diversa

**Tabela 1.** Concentração percentual dos elementos químicos identificados nas cinco amostras.

Amostras	Porcentagem semiquantitativa de elementos (%)							
	O	Ca	C	Mg	Si	Al	Cl	Fe
1	49,8	34,3	13,7	2,1	0	0	0	0,1
2	53,6	23,3	17,3	2,0	3,6	0	0	0,2
3	47,4	30,2	18,7	2,3	0,6	0	0,6	0,3
4	54,6	20,9	17,7	5,8	0,9	0	0	0,1
5	50,4	29,3	16,0	2,5	1,5	0	0,1	0,1

O: oxigênio; Ca: cálcio; C: carbono; Mg: magnésio; Si: silício; Al: alumínio; Cl: cloro; Fe: ferro.

dos sedimentos depositados no litoral da região, basicamente uma mistura de partículas continentais — carregadas até a costa pelo rio Coreaú — e fragmentos bioclásticos marinhos (restos de conchas calcárias e corais) de diferentes tamanhos, e que são, provavelmente, a principal origem do carbonato mineralizado nos restos vegetais, retrabalhado.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), a bolsa de Mestrado concedida ao primeiro autor; à UVA, a disponibilização de veículo para trabalho de campo e infraestrutura de pesquisa no Laboratório de Paleontologia; à equipe da Central Analítica do curso de Física da UFC, a acessibilidade, o apoio e a exequibilidade na realização de todas as análises.

## REFERÊNCIAS

- Aguiar, J. E. (2014). *Contribuição ao estudo da mineralogia de sedimentos na plataforma continental dos Estados do Ceará, Piauí e Maranhão através da microscopia analítica SEM/EDS*. Tese (Doutorado). Fortaleza: Instituto de Ciências do Mar-LABOMAR, Universidade Federal do Ceará, 173 p.
- Araújo, D. S. D., Pereira, M. C. A. (2004). Sandy coastal vegetation. In: United Nations Education, Scientific, and Cultural Organization (Ed.), *Encyclopedia of Life Support Systems*. Oxford: Eolss Publishers. Disponível em: <<http://www.eolss.net/ebooks/Sample%20Chapters/C20/E6-142-TB-08.pdf>>. Acesso em: 9 jun. 2017.
- Bezerra, L. J. C., Maia, L. P. (2012). Caracterização sedimentológica dos tabuleiros pré-litorâneos do Estado do Ceará. *Arquivos de Ciências do Mar*, Fortaleza, 45(1), 47-55. <http://dx.doi.org/10.32360/acmar.v45i1.142>
- Carvalho, A. M., Claudino-Sales, V., Maia, L. P., Castro, J. W. A. (2008). Eolianitos de Flecheiras/Mundaú, Costa Noroeste do Estado do Ceará, Brasil – Registro ímpar de um paleossistema eólico costeiro. In: M. Winge, C. Schobbenhaus, C. R. G. Souza, A. C. S. Fernandes, M. Berbert-Born, E. T. Queiroz, (Eds.). *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil* (515, 121-130). Brasília: CPRM.
- Carvalho, A. M., Maia, L. P. (1990). *Estudos dos sedimentos Cenozóicos da região de Paracuru, Ceará, Brasil*. Relatório de Graduação. Fortaleza: Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, 86 p.
- Chinaglia, C. R., Correa, C. A. (1997). Análise de falhas em materiais através de técnicas avançadas de microscopia. *Polímeros*, 7(3), 19-23. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281997000300005>
- Colares, M. C. S., Pinheiro, L. S., Menezes, M. O. B., Morais, J. O. (2016). Caracterização Sedimentar do Canal do Estuário do Rio Coreaú, Estado do Ceará, Brasil. *Arquivos de Ciências do Mar*. 49(1), 5-12. <http://dx.doi.org/10.32360/acmar.v49i1.4728>
- Dias, C. B., Barros, E. L., Morais, J. O. (2011). Granulados marinhos na plataforma continental N/NE do Brasil: ensaio metodológico. *XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, III Encontro do Quaternário Sul-Americano*, Anais, 1, 168-171. Rio de Janeiro: ABEQUA.
- Farrapeira Neto, C. A., Morais, J. O. (2014). Evolução da linha de costa do município de Camocim, Ceará, Brasil. *Revista Casa da Geografia de Sobral*, 16(2), 101-114.
- Gurevitch, J., Scheiner, S. M., Fox, G. A. (2009). *Ecologia Vegetal*, 2ª ed. Porto Alegre: Artmed.
- Iannuzzi, R., Vieira, C. E. L. (2005). Plantas Fósseis: Modos de Preservação. In: R. Iannuzzi, C. E. L. Vieira (Eds.). *Paleobotânica* (167, 11-24). Porto Alegre: Editora da UFRGS.
- Maun, M. A. (2009). Plant communities. In: M. A. Maun (Ed). *The Biology of Coastal Sand Dunes* (280, 164-180). Nova York: Oxford University Press.
- Meireles, A. J. A., Vicente da Silva, E. (2002). Abordagem Geomorfológica para a Realização de Estudos Integrados para o Planejamento e Gestão em Ambientes Flúvio-marinhos. *Scripta Nova, Revista Electrónica de Geografía y Ciencias Sociales*, 6(118).
- Mesquita, A. F., Silva-Filho, W. F., Duarte, C. R., Bezerra, F. H. R., Vasconcelos, D. L., Sousa, J. P. (2016). Faciologia e Evolução dos Depósitos Eólicos Costeiros do Oeste do Ceará (Brasil) no Holoceno Tardio. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 17(4), 783-799. <http://dx.doi.org/10.20502/rbg.v17i4.832>
- Packham, J. R., Willis, A. J. (1997). *Ecology of Dunes, Salt Marsh and Shingle*. Londres: Chapman and Hall.
- Ranwell, D. S. (1972). *Ecology of Salt Marshes and Sand Dunes*. Londres: Chapman and Hall.
- Rogers, S., Nash, D. (2003). *The Dune Book*. Raleigh: North Carolina Sea Grant.
- Sayles, R. W. (1931). Bermuda during the ice age. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 66, 381-467.
- Scarano, F. R. (2002). Structure, function and floristic relationships of plant communities in stressful habitats marginal to the Brazilian Atlantic Rainforest. *Annals of Botany*, 90, 517-524. <https://dx.doi.org/10.1093/aob/fmcf189>