

PERCOLAÇÃO DE FENÓIS LIQUÊNICOS EM SOLO DE TABULEIRO COSTEIRO DO NORDESTE BRASILEIRO

Andressa Vieira da Silva¹
Maria de Lourdes Lacerda Buriel²
Eugênia Cristina Gonçalves Pereira³
Andrezza Karla de Oliveira Silva⁴

INTRODUÇÃO

A conversão da vegetação nativa-pastagem-cana-de-açúcar e/ou vegetação nativa-cana-de-açúcar no Nordeste brasileiro ocasionou severas consequências na fragmentação florestal, na perda da biodiversidade (Silva; Tabarelli, 2000), nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (Schiesari; Corrêa, 2016) e, no funcionamento do ecossistema (Rodrigues *et al.*, 2004). Nesse sentido, os fragmentos de Mata Atlântica e as formações de Cerrados Edáficos se transformam em áreas core envoltas em uma matriz canavieira, onde as práticas de manejo e uso do solo empregados pela indústria sucroalcooleira podem contaminar e interferir nos ciclos biogeoquímicos, ocasionado processos degenerativos significativos na natureza.

No caso dos Cerrados Edáficos, sua vegetação é mais esparsa que a floresta, abrigando espécies únicas. Neles é observada a presença de organismos como líquens da família Cladoniaceae, desenvolvidos sobre seus solos arenosos (Pereira *et al.*, 2019). Esses exercem influência no desenvolvimento da vegetação (Tigre *et al.*, 2012), nos microrganismos do solo (Santiago *et al.*, 2018), na bioacumulação de metais pesados e hidrocarbonetos (Käffer *et al.*, 2012), na volatilização da NH₃, resíduos de fertilizantes, e óxidos de nitrogênio e enxofre procedentes de combustíveis não fósseis, e queima de biomassa (Xu *et al.*, 2021), sendo capazes de bioindicar impactos gerados pelo cultivo no entorno dessas unidades de paisagem, como com a espécie *Cladonia verticillaris* (Vasconcelos *et al.*, 2015).

¹ Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, silva.andressa1094@gmail.com

² Pós-Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, lou.lacerda@gmail.com

³ Doutora, Docente do Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, verticillaris@gmail.com

⁴ Orientadora, Doutora em Geografia, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, andrezzakarlaufpe@gmail.com

*Este resumo é parte integrante da Tese de Doutorado da primeira autora, financiado pela FACEPE Processo IBPG-0781-7.06/22

Nesse contexto, esses líquens da família Cladoniaceae vêm sendo estudados no sentido de se conhecer seu papel no funcionamento desse ecossistema e, como os agentes exógenos nele influem ou impactam (Vasconcelos *et al.*, 2015; Silva-Botelho, 2024).

Os líquens interagem com o substrato rochoso, propiciando o início da pedogênese e sucessão ecológica, criando substrato para o desenvolvimento de outros seres. Seus metabólitos secundários e o ácido oxálico agem por complexação com os íons das rochas, promovendo seu intemperismo biogeoquímico, além de serem capazes de repassar suas substâncias, que exercem influência na população microbiana do solo (Rundel, 1978; Silva, 2007). Assim, em etapas posteriores, o solo é formado e sua influência na ciclagem de nutrientes permanece.

Contudo, ainda se tem por conhecer algumas relações dos líquens terrícolas com seu substrato, pois já se sabe na sua capacidade de modifica-los quimicamente e, influir sobremaneira na sua microbiota (Santiago *et al.*, 2018; Vasconcelos *et al.*, 2015). Em adição, sabe-se que a sazonalidade, ligada a períodos com maior ou menor índice pluviométrico, influi sobremaneira na retenção dos compostos desses líquens no interior do talo (Pereira, 1998). No entanto, ainda permanece a lacuna de conhecimento em relação à dinâmica de percolação das substâncias produzidas por essas espécies de Cladoniaceae ao longo do perfil desses solos arenosos. Questiona-se qual a profundidade que estes compostos migrariam, desde o talo liquênico e, se os períodos seco e chuvoso seriam diferenciados nesse movimento descendente de substância no solo.

Partindo desse conhecimento, neste estudo visamos analisar a capacidade de penetração no solo desses fenôis liquênicos e, inferir a potencialidade do uso desses organismos no processo de enriquecimento e biorremediação, e em particular a influência da comunidade liquênica de Cerrados edáficos no perfil de solos de Tabuleiros costeiros no Nordeste brasileiro.

METODOLOGIA

O estudo foi realizado na estação com menor índice pluviométrico, nas proximidades da Reserva Biológica de Guaribas, no município de Mamanguape - Paraíba, coordenadas disponíveis na tabela 1. Foram coletadas amostras de solo, bem como as espécies de líquens terrícolas ocorrentes nos pontos de coleta. Estas foram identificadas conforme metodologia de Brodo *et al.* (2001), Hale (1983) e Bungartz (2001).

Tabela 1. Georrefenciamento dos pontos de coleta das amostras de solo e líquens no município de Mamanguape, Paraíba – Brasil.

Parcela	Coordenadas (UTM)
1	266000.678E 9259102.573N 25M
2	266005.775E 9259141.493N 25M
3	266011.642E 9259199.718N 25M
4	266018.487E 9259246.234N 25M
5	266017.474E 9259291.943N 25M
6	266030.035E 9259345.887N 25M
7	266042.023E 9259395.004N 25M
8	266042.79E 9259440.647N 25M
9	266056.007E 9259497.21N 25M

As amostras de solo foram coletadas em pontos determinados a partir de um transecto de 450 metros em linha reta. Delimitaram-se nove parcelas com espaçamento de 10 m x 10 m e distâncias de 40 m entre os pontos. Após análise da parcela, o solo foi coletado por meio de um trado calador tipo sonda, com capacidade de profundidade até 60 cm na área que tinha presença de líquen terrícola. Amostras de solo foram coletadas a 10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm, 50 cm e 60 cm, sendo seis amostras por parcela, em um total de 54 amostras.

As amostras foram colocadas em sacos devidamente etiquetados e levados para laboratório, onde foram deixados expostos à temperatura ambiente (28 ± 3 °C) para diminuição da umidade até ficarem secos. Posteriormente foi realizada a extração dos fenóis líquênicos de cada amostra de solo (3 g), seguindo a série eluotrópica com solventes de pureza analítica (PA) éter dietílico, clorofórmio e acetona. Após filtração, os extratos foram acondicionados em tubos de penicilina até total evaporação dos solventes. Por fim, foram pesados e calculado o rendimento de extrato por grama de solo.

Amostras das espécies de líquens coletadas nos pontos de amostragem dos solos foram também extraídas de forma idêntica. A identificação dos fenóis líquênicos contidos nos talos das amostras e, os percolados para o solo foi realizada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), conforme metodologia de Culberson (1972).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As espécies líquênicas identificadas nos locais de coleta e suas composições fenólicas confirmadas por CCD estão relacionadas na tabela 2. Todas elas apresentam como fenóis majoritários os ácidos fumarprotocetrárico (FUM) e protocetrárico (PRO).

Cladonia verticillaris e *C. substellata* apresentam, respectivamente, a atranorina (ATR) e o ácido úsnico (USN) como fenol cortical. Estes fenóis são conhecidos na literatura por desempenharem papel fotoprotetor no talo líquênico, em particular o USN, com estudos inclusive atestando sua eficácia como protetor solar em seres humanos (Nash, 2006; Galanty *et al.* 2021). Os demais fenóis encontrados são medulares, e relatados como produtos bioativos, mas raramente com a função fotoprotetora (Pereira *et al.*, 2020). É intrigante a alta ocorrência de espécies da família Cladoniaceae nessas áreas contendo FUM e PRO como compostos majoritários. Ahti (2000) menciona que a química é bastante diversa entre as espécies nos Tabuleiros Costeiros do Nordeste (e.g. Ahti, 2000).

Tabela 2. Líquens coletados e identificados nos pontos de coleta de solo em Tabuleiros Costeiros e sua composição fenólica.

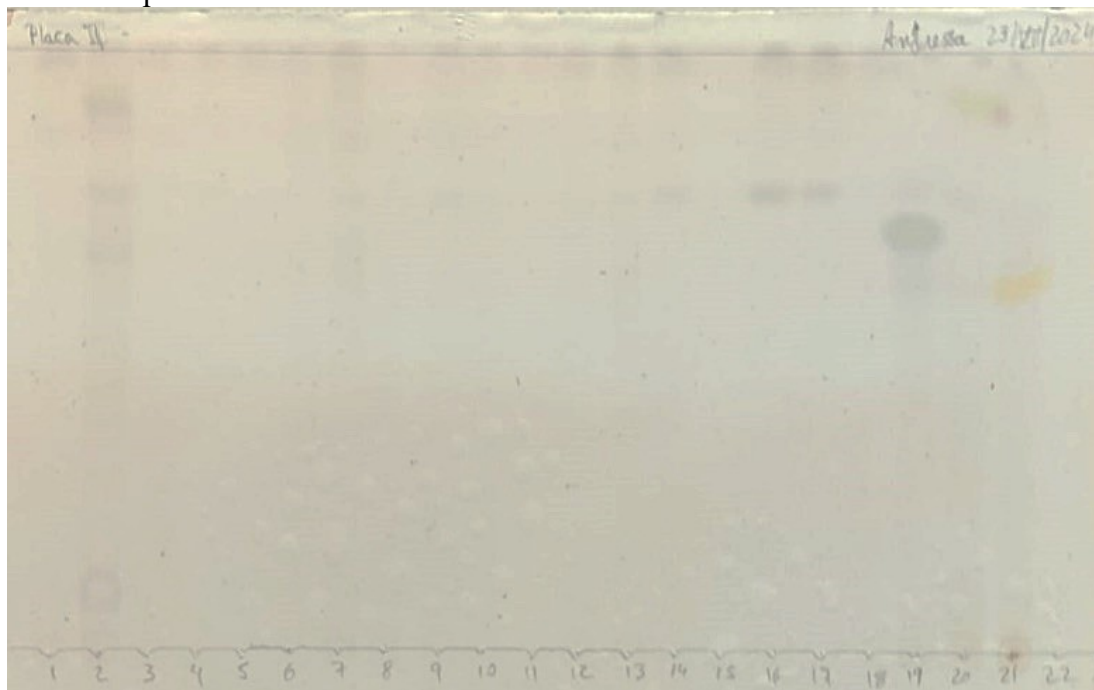
Parcela de coleta	Espécie líquênica	Química
1	<i>Cladonia verticillaris</i>	FUM + PRO + ATR
3	<i>Cladonia verticillaris</i>	FUM + PRO + ATR
	<i>Cladonia dendroides</i>	FUM + PRO + ATR
	<i>Cladonia substellata</i>	USN + Traços FUM e NOR
5	<i>Cladonia polyscypha</i>	FUM + PRO
6	<i>Cladonia polyscypha</i>	FUM + PRO
7	<i>Cladonia polyscypha</i>	FUM + PRO

Legenda: FUM – ácido fumarprotocetrárico; PRO – ác. protocetrárico; ATR – atranorina; NOR – ác. norstictico.

As análises cromatográficas dos extratos de solo (figs. 1,2 e 3) mostraram a presença de USN e PRO na Parcela 1 a 20 cm de profundidade, de USN na Parcela 2 a 10 cm de profundidade, de PRO na Parcela 5 a 10, 20 e 30 cm de profundidade, e traços de PRO na Parcela 8 a 40 cm de profundidade. Além disso, há a possível ocorrência de traços de ATR nas Parcelas 1 de 10 a 60 cm, 2 de 10 a 60 cm, 3 a 10, 30, 40, 50 cm, 7 a 40 e 50 cm, e 8 a 10 cm. No entanto, são necessárias mais investigações por outras metodologias com maior limite de detecção, como espectrofotometria UV/VIS, ou cromatografia líquida de alta eficiência, para confirmar e quantificar a presença desses fenóis. Adicionalmente, foi possível observar várias outras bandas indicativas de fenóis não identificados nos extratos dos solos, em diferentes parcelas e profundidades. Estes, podem também ser fenóis não líquênicos, visto os solventes usados para extração, eluição cromatográfica, e revelação das bandas, também terem o poder de arrasto dessas substâncias. No entanto, visto a coincidência dos valores de Rf dos padrões e, coloração das bandas, foi possível identificar os compostos das diferentes espécies, mas apenas de forma qualitativa.

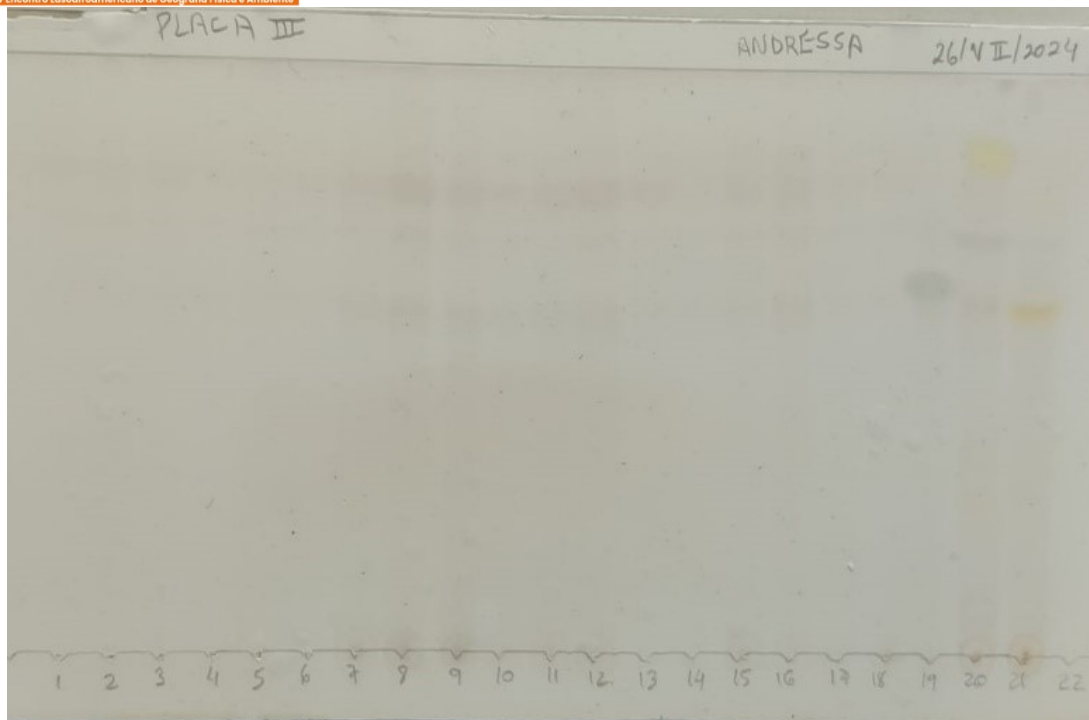
O PRO é um composto fenólico da mesma rota biossintética do FUM, sendo um precursor deste, com estrutura química pouco menos complexa (fig. 4) (Huneck; Yoshimura, 1996). É possível que sua presença se deva tanto à percolação de PRO do talo liquênico para o solo, quanto da percolação FUM do talo para o solo e, por ação da umidade do solo, tenha sido hidrolisado a PRO. Em laboratório, Armas *et al.* (2016) atestaram tal fato, bem como o deslocamento de proteínas através de uma coluna, simulando um perfil desses solos. Vale acrescentar que essas substâncias no solo podem modifica-lo quimicamente e servir como fonte de carbono para os microrganismos, ou ainda agirem seletivamente, por sua capacidade antibiótica.

Figura 1 – Cromatoplaça dos extratos das amostras de solo coletadas nas Parcelas 1 a 3, a diferentes profundidades.



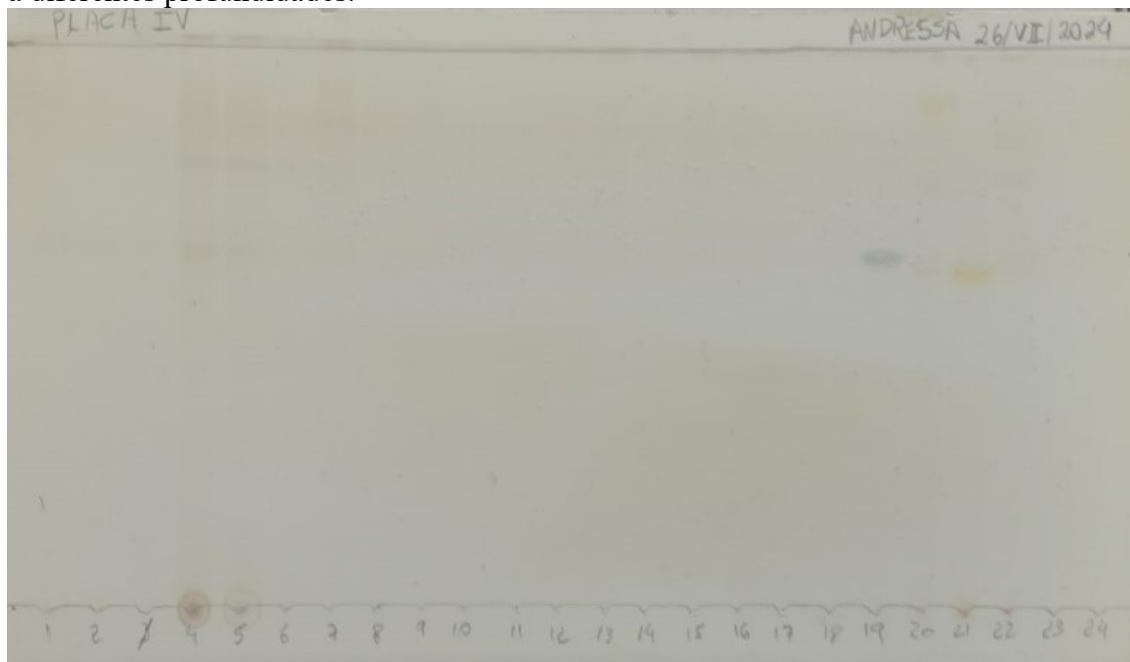
Legenda: **Pontos:** 1- parcela 1, 10 cm; 2- parcela 1, 20 cm; 3- parcela 1, 30; 4- parcela 1, 40 cm; 5- parcela 1, 50 cm; 6- parcela 1, 60 cm; 7- parcela 2, 10 cm; 8- parcela 2, 20 cm; 9- parcela 2, 30 cm; 10- parcela 2, 40 cm; 11- parcela 2, 50 cm; 12- parcela 2, 60 cm; 13- parcela 3, 10 cm; 14- parcela 3, 20 cm; 15- parcela 3, 30 cm; 16- parcela 3, 40 cm; 17- parcela 3, 50 cm; 18- parcela 3, 60 cm; 19- Padrões ATR (atranorina), PRO (ác. protocetárico), BAR (ác. barbático); 20- Padrões USN (-ac. úsnico), FUM (ác. fumarprotocetárico), SAL (ác. salazínico); 21- Padrões NOR (ác. norstíctico), PSO (ác. psorômico). Fonte: os autores, 2024.

Figura 2 – Cromatoplaça dos extratos das amostras de solo coletadas nas Parcelas 4 a 6, a diferentes profundidades.



Legenda: **Pontos:** 1- parcela 4, 10 cm; 2- parcela 4, 20 cm; 3- parcela 4, 30 cm; 4- parcela 4, 40 cm; 5- parcela 4, 50 cm; 6- parcela 4, 60 cm; 7- parcela 5, 10 cm; 8- parcela 5, 20 cm; 9- parcela 5, 30 cm; 10- parcela 5, 40 cm; 11- parcela 5, 50 cm; 12- parcela 5, 60 cm; 13- parcela 6, 10 cm; 14- parcela 6, 20 cm; 15- parcela 6, 30 cm; 16- parcela 6, 40 cm; 17- parcela 6, 50 cm; 18- parcela 6, 60 cm; 19- Padrões ATR (atranorina), PRO (ác. protocetárico), BAR (ác. barbático); 20- Padrões USN (-ac. úsnico), FUM (ác. fumarprotocetárico), SAL (ác. salazínico); 21- Padrões NOR (ác. norstíctico), PSO (ác. psorômico). Fonte: os autores, 2024.

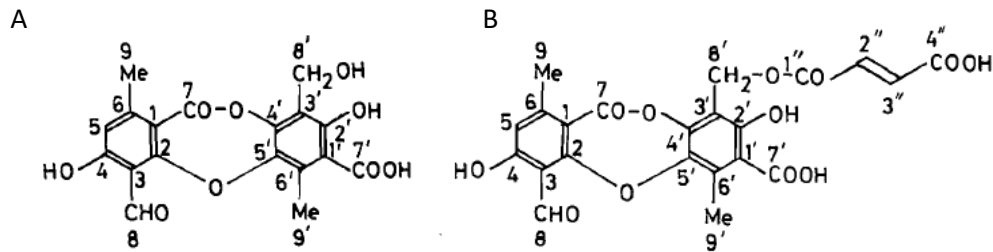
Figura 3 – Cromatoplaca dos extratos das amostras de solo coletadas nas Parcelas 7 a 9, a diferentes profundidades.



Legenda: **Pontos:** 1- parcela 7, 10 cm; 2- parcela 7, 20 cm; 3- excluído; 4- parcela 7, 40 cm; 5- parcela 7, 50 cm; 6- parcela 7, 60 cm; 7- parcela 8, 10 cm; 8- parcela 8, 20 cm; 9- parcela 8, 30 cm; 10- parcela 8, 40 cm; 11- parcela 8, 50 cm; 12- parcela 8, 60 cm; 13- parcela 9, 10 cm; 14- parcela 9, 20 cm; 15- parcela 9, 30 cm; 16- parcela 9, 40 cm; 17- parcela 9, 50 cm; 18- parcela 9, 60 cm; 19- Padrões ATR (atranorina), PRO

(ác. protocetrário), BAR (ác. barbático); 20- Padrões USN (-ac. úsnico), FUM (ác. fumarprotocetrário), SAL (ác. salazínico); 21- Padrões NOR (ác. norstíctico), PSO (ác. psorômico); 22- parcela 7, 30 cm. Fonte: os autores, 2024.

Figura 2 – Estrutura molecular dos ácidos protocetrário (A) e fumarprotocetrário (B).



Fonte: Huneck; Yoshimura, 1996.

Assim, os resultados visualizados comprovam a percolação das substâncias produzidas pelos talos liquênicos posicionados acima dos solos. Estes, por sua natureza arenosa, possibilitaram percolação às maiores profundidades (até 60 cm).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram identificadas 5 espécies de líquens da família Cladoniaceae ocorrendo nos solos dos pontos de coleta, com química predominante dos ácidos fumarprotocetrário, protocetrário e, menos frequentemente, ácido úsnico ou atranorina.

Foi observada a percolação desses fenóis liquênicos em várias amostras de solos analisados, inclusive na maior profundidade do perfil, em 4 pontos das parcelas selecionadas.

É possível que a translocação desses compostos ao longo do perfil do solo favoreçam a interação química com o substrato e influência na sua biota.

Palavras-chave: Cladoniaceae; Cerrado Edáfico, Neossolo Quartzarênico, Paraíba,.

REFERÊNCIAS

AHTI, T. Cladoniaceae. **Flora Neotropica**, v. 78: 1–362. 2000.

ARMAS, R, *et al.* Effect of soil moisture on the percolation of lichen substances from *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr. in a Quartzarenic Neosol from Brazil. **Environmental Science: An Indian Journal**, v. 12, p. 243-251, 2016.

BRODO, I. M.; SHARNOFF, S. D.; SHARNOFF, S. **Lichens of North America**. Yale University Press. New Haven & London, 2001.795 p.

BUNGARTZ F. **Analysis of lichen substances**. 2001. Disponível em : http://nhc.asu.edu/lherbarium/lichen_info/tlc.php. Acessado em maio 2014.

CULBERSON, C. F.. Improved conditions and new data for the identification of lichen products by a standardized thin-layer chromatographic method. **Journal of chromatography** v72, n.1: 113-25 . 1972

GALANTY, A. *et al.* (+)-Usnic Acid as a Promising Candidate for a Safe and Stable Topical Photoprotective Agent. **Molecules**, v. 26, n. 17: 5224. 2021

HALE, M. E. **The Biology of Lichens**. 3rd ed. Edward Arnold, London, 1983. 190 p.

HUNECK S, YOSHIMURA I. **Identification of lichen substances**. Springer, Berlin, 1996. 493 p.

KÄFFER, M. I. *et al.* Use of bioindicators to evaluate air quality and genotoxic compounds in an urban environment in Southern Brazil. **Environmental Pollution**. 163, 24-31 p., 2012.

Nash III, T. H. **Lichen Biology**. 2. ed. New York :Cambridge University Press. 2006.

PEREIRA, E. C. *et al.* Interaction of Cladoniaceae lichens with Quartzarenic Neosols in Northeastern Brazil: A Mini Review. **Revista Brasileira de Geografia Física**. v. 12, n. 06. 2302-2312 p., 2019.

PEREIRA, E. C. G. **Produção de metabólicos por espécies de Cladoniaceae (líquen) a partir de imobilização celular**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Botânica. Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1998. 240 p.

RODRIGUES, R. C. *et al.* Calagem e disponibilidade de nutrientes após a incubação de um Neossolo Quartzarênico. **B. Industr. Anim., N. Odessa**. v.61, n.1, 31-38 p., 2004.

RUNDEL, P. W. The Ecological Role of Secondary Lichen Substanc. *In: Biochemical Systematics and Ecology*, Vol. 6, 1978. pp. 157-170.

SANTIAGO, R. T. *et al.* Interactions of the lichen *Cladonia salzmännii* Nyl. with soil, microbiota, mycorrhizae and *Genipa Americana*. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**. 18: 833-850 p., 2018.

SCHIESARI, L.; CORRÊA, D. Consequences of agroindustrial sugarcane production to freshwater biodiversity. **GCB Bioenergy**. 8: 644–657 p., 2016.

SILVA, J.M.C.; TABARELLI, M. Tree species impoverishment and the future flora of the Atlantic forest of northeast Brazil. **Nature**. 404: 72–74 p., 2000.

SILVA, F. P. **Influência de *Cladonia salzmännii* na ocorrência de fungos micorrízicos arbusculares em rizosfera e desenvolvimento de plântulas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, 2007. 90 p.

SILVA-BOTELHO, J. B. S. **Solos degradados pelo cultivo de cana-de-açúcar: uso de parâmetros biológicos (líquens) e físicos (radiação) para sua remediação**. Tese (Doutorado em Geografia). Universidade Federal de Pernambuco/UFPE. 2024.

TIGRE, R. C. et al. Allelopathic and bioherbicidal potential of *Cladonia verticillaris* on the germination and growth of *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 84, 125-132 p., 2012.

VASCONCELOS, T. L. et al. The lichen *Cladonia verticillaris* retains and modifies mineral soil particles. **CATENA**. 135: 70-77 p., 2015.

XU, SI-YU et al. Lichen nitrogen concentrations and isotopes for indicating nitrogen deposition levels and source changes. **Science of the Total Environment**. 787: 147616, 2021.