



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Filosofia e Ciências Humanas
Departamento de Ciências Geográficas
Programa de Pós-Graduação em Geografia

Herika Maria da Silva Barbosa

**Intemperismo biogeoquímico e ciclagem
de nitrogênio pela interação do líquen
Cladonia substellata Vainio com granito e
basalto**

Orientador:

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Mota Filho

Co-orientadores:

Prof. Dr. Virgínio Henrique Neumann

Profa. Dra. Eugênia Cristina Gonçalves Pereira

Recife
2014

Herika Maria da Silva Barbosa

**Intemperismo biogeoquímico e ciclagem
de nitrogênio pela interação do líquen
Cladonia substellata Vainio com granito e
basalto**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutora em Geografia.

Recife
2014

Catálogo na fonte
Bibliotecária Divonete Tenório Ferraz Gominho, CRB-4 985

B238i Barbosa, Herika Maria da Silva.
Intemperismo biogeoquímico e ciclagem de nitrogênio pela interação do líquen *Cladonia substellata* var. *vainio* com granito e basalto / Herika Maria da Silva Barbosa. – Recife: O autor, 2014.
233 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Fernando de Oliveira Mota Filho.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, CFCH.
Programa de Pós-Graduação em Geografia, 2014.
Inclui referência e anexos.

1. Geografia. 2. Intemperismo. 3. Serinhaém(PE). 4. Ciência do solo.
5. Granito. I. Mota Filho, Fernando de Oliveira. (Orientador). II. Título.

910 CDD (23.ed.) UFPE (BCFCH2014- 65)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO DE
FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS DEPARTAMENTO DE
CIÊNCIAS GEOGRÁFICAS PROGRAMA DE PÓS
GRADUAÇÃO EM GEOGRAFIA



HERIKA MARIA DA SILVA BARBOSA

**“INTEMPERISMO BIOGEOQUÍMICO E CICLAGEM DE NITROGÊNIO PELA
INTERAÇÃO DO LIQUEN *CLADONIA SUBSTELLATA* VAINIO COM GRANITO E
BASALTO”**

Tese defendida e **APROVADA** pela banca examinadora:

Orientador: _____

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Mota Filho (UFPE)

2º Examinador : _____

Profa. Dra. Maria Fernanda Abrantes Torres (UFPE)

3º Examinador: _____

Prof. Dr. Gorki Mariano (Geologia/UFPE)

4º Examinador: _____

Profa. Dra. Helena Paula de Barros Silva (UPE/FFPNM)

5º Examinador: _____

Prof. Dr. Emerson Peter da Silva Falcão (UFPE/CAV)

RECIFE – PE

30/10/2014

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter dado a minha vida e por sempre ter me guiado pelos caminhos certos, que me levariam a realização dos meus sonhos. Força maior que durante toda a trajetória se fez presente de forma intensa principalmente nos momentos difíceis me fazendo superar os obstáculos. Seu auxílio a mim era nitidamente visto através das motivações vindas da família, dos amigos, dos professores, dos colegas e daqueles que eu não conhecia e que mesmo assim se dispuseram a de alguma forma dar vida a esta tese. A todas estas pessoas dedico as próximas linhas.

Aos meus queridos pais Luis Amaro (Lula) e Iranise Maria (Iran) pelo amor dedicado de uma vida inteira. Obrigado por investir na minha educação desde o Ensino Infantil e por me fazer ver desde criança, que eu poderia sim ser tudo que eu quisesse ser. Foram ainda os primeiros a perceber minha vocação para a Educação, alimentando este sonho, tornando-o seus também. Por isto hoje lhes dedico todas as horas perdidas de convívio, principalmente nestes quatro últimos anos, porém concretizadas através desta tese, nossa conquista. Sem o apoio de vocês, nada disto seria possível!

Minha gratidão à Henaly e Ênio, meus irmãos! Sem dúvida minha vida seria em preto e branco sem a companhia doce e a alegria de vocês. Agradeço pela parceria, pelos momentos compartilhados, pela união, pelas conversas. Vocês me completam.

Aqui menciono minhas fiéis e leais companheiras desde a época do mestrado, Lory e Sofia, *poodles* adoráveis que fazem parte da minha família. Quando ninguém mais tinha disposição de estar acordado durante as várias madrugadas em claro, lá estavam elas firmes e fortes me dando apoio e diminuindo a sensação de solidão.

Agradeço as minhas avós Maria de Sousa e Otacília Custódio, “vovó Neguinha” (*in memoriam*), por serem referências e grandes exemplos de vida. A todos os meus primos e tios, especialmente aos meus padrinhos Theóphilo e Ivanilda pela torcida de sempre.

À Edite, Fátima e D. Maria José, que desde que nasci sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida, sendo exemplo de lealdade e amizade. À Regina por anos de dedicação e cuidado a minha família e por todos os incentivos a mim dados.

Ao meu namorado Ingolf Blanken, uma pessoa especial que a vida me proporcionou conhecer neste período de Doutorado, trazendo mais alegria e motivação aos meus dias nesta dura caminhada. Obrigado por me presentear com os livros “*Lichens of North America*” e “*Lichen Biology*”! Grata por toda paciência e ajuda com o *abstract*.

Meu agradecimento ganha dimensão ao lembrar-me de todos os professores que foram minha referência e me incentivaram a abraçar a vida acadêmica. É com muito carinho que agradeço à Professora Dra. Eugênia Pereira por todos os ensinamentos pacientemente partilhados desde a graduação até o doutorado. Muito do que hoje sei,

devo a toda oportunidade que a mim proporcionou. Sua parceria, além do profissional, foi vista através da amizade, atenção e cuidado comigo. Minha maior referência e incentivadora que me fez apaixonar pela Biogeografia e de maneira singular, pelos estudos liquênicos.

Ao professor Dr. Fernando Mota, um dos geógrafos mais completos que conheço, deixo meu muito obrigado por todas as dúvidas esclarecidas e demais contribuições. Sua colaboração trouxe um refinamento a minha pesquisa, o que me deixa mais orgulhosa de tê-lo tido como orientador.

Agradeço particularmente ao professor Dr. Virgínio Henrique Neumann por ter aceitado o desafio da co-orientação deste trabalho, passados dois anos do início do meu doutorado. Obrigado pelas sugestões e ideias, pelos ensinamentos, motivação, paciência e compreensão diante de algumas dificuldades que tive neste processo. Sou grata pela orientação durante a pesquisa de campo para coleta de rochas. Enfim, obrigado por acreditar no meu trabalho!

Ao meu querido professor Dr. Nicácio Henrique por me fazer ver a bioquímica com outros olhos. Obrigado por me ensinar e permitir ver em si próprio que toda pesquisa requer dedicação, paciência e principalmente organização. Durante dez anos como pesquisadora, eis a pessoa que mais me deu inspiração para trabalhar na “bancada”. Sem sua valiosa colaboração, a maior parte desta pesquisa estaria impossibilitada de acontecer.

Ao Professor Emerson Peter pelas valiosas orientações e ajuda com Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e a Bruno Rodrigues, pelas longas horas dedicadas ao auxílio das leituras das amostras.

Minha gratidão aos ilustres professores que constituem a presente banca pela paciência na leitura desta tese e por todas as contribuições dadas, sem dúvida primordiais para o enriquecimento do meu trabalho.

À professora Aldemir Dantas (*in memoriam*) que me enveredou, literalmente, pelos caminhos da Geografia, sendo fonte de inspiração aos trabalhos de campo através de suas aulas em excursões memoráveis. Sou também agradecida pelas suas valiosas e críticas observações ao participar em bancas de concurso nas quais fui candidata.

Agradeço a todos os meus amigos que conheci desde o primeiro dia de aula no curso de Graduação em Geografia da UFPE. Não imaginava que a partir daquele momento já estávamos estabelecendo um verdadeiro laço fraterno que segue firme até hoje. Minha gratidão à Diana Zayra presença em minha vida e consideração de sempre. À Kézia Maia e Simone Bion pela amizade, parceria e conselhos.

De forma especial agradeço a Girlan Cândido grande amigo de todas as horas, pela companhia no trabalho de campo, pelo ensinamento à utilização do GPS e do ARCGIS.

Grata pelas conversas, acadêmicas ou não, pela parceria, pela paciência e por todo auxílio e orientação dados na elaboração dos mapas contidos neste trabalho.

Obrigado à Bárbara Cibelli pela lealdade e paciência de uma vida acadêmica inteira. Mais que amiga, se tornou uma irmã e uma pessoa especial para minha família também. À amiga que mais me incentivou nesta caminhada, deixo minha eterna gratidão por toda ajuda prestada com os experimentos, análises, parte gráfica e leitura da tese. O que seria da vida sem os amigos?

À Helena Silva agradeço pela primeira oportunidade em trabalhar com líquens e rochas na ocasião da continuidade de sua pesquisa de Iniciação Científica, tendo como orientadora a professora Eugênia. Mais que isso, obrigado “Leninha” pelo respeito e amizade que nasceu ao longo destes anos, às conversas formais e informais. À parceria nos vários projetos realizados juntos com Leonardo Nogueira no ‘Primeira Semente’. Beijinho especial para Júlia e Gabriel!

A minha amiga Ana Paula Cabral que com sua energia contagiante tornou mais alegre e leve esta trajetória, viajando comigo seja para congressos, seja nos momentos de “férias”.

À amiga e colega de curso no PPGE/UFPE Priscila Felix pelo companheirismo, encorajamento, palavras de apoio e por dividir as angústias durante o mestrado e doutorado. Agradeço por ter sido a pessoa iluminada a me dar a feliz notícia da minha aprovação, tanto para o mestrado quanto para o doutorado. Jamais esquecerei Pri!

A minha amiga Luciana Freitas, nos conhecemos na graduação, de turmas diferentes e com o tempo surgiu uma amizade verdadeira cultivada até hoje. Uma pessoa por quem tenho um carinho especial, que com sua boa energia e Fé muito me motivou. Obrigado pela amizade e parceria de sempre Lú!

A Agrinaldo Júnior, amigo e doutor em Química pela UFPE, que sempre me encorajando, me auxiliou a utilizar melhor esta ciência como ferramenta essencial na minha tese.

Minha gratidão deixo a todos os colegas de profissão, funcionários, amigos e alunos da Escola Municipal do Engenho do Meio. À Prefeitura da Cidade do Recife pela licença de dois anos que me foi concedida integralmente para continuação do Doutorado, o que sem dúvida foi essencial para a realização do mesmo.

Aos colegas do Laboratório de Geografia Ambiental (LAGEAM/ UFPE) e do Núcleo de Estudos do Meio Ambiente (NEMA/ UFPE), minha “moradia” durante o Doutorado, por todo apoio e compreensão acerca das mudanças estruturais necessárias para montagem dos meus experimentos.

Obrigado Talitha Lucena pela amizade, parcerias científicas e pelas conversas informais, também enriquecedoras. Obrigado aos alunos do LAGEAM que não

mediram esforços para me auxiliar: Allyson Bezerra, Cláudia Callado, Deyvison Natanael, Flávia Mata, Kéteia Ferreira, Rafaella Diana e Roberta. Grata pelos questionamentos pertinentes, pela dedicação e compromisso com meus experimentos. Sem todos vocês, uma parte fundamental da minha pesquisa não teria acontecido.

À Carla Rodrigues, técnica da Rede de Química e Tecnologia da Universidade Nova Lisboa- Caparica/ Portugal, pela realização das análises de ICP/AES (Espectrometria de Emissão Atômica) e pelas dúvidas pacientemente esclarecidas.

Às turmas de 4º e 5º períodos de Bacharelado em Geografia/UFPE na qual realizei o Estágio em Docência nas disciplinas de Biogeografia Geral e Zonal, vivenciando experiências desafiadoras que muito acrescentaram a minha vida acadêmica me dando a certeza de querer seguir na Docência Superior.

A todos os colegas do Laboratório de Produtos Naturais (Departamento de Bioquímica/UFPE) pelo conhecimento compartilhado e dúvidas esclarecidas, especialmente à Lourdes Buril e Mônica Martins por toda ajuda. Ao técnico do laboratório “Seu” João Virgínio só posso agradecer por tudo que me ensinou desde a graduação e pela paciência de sempre!

Ao professor Gork Mariano por ceder o Laboratório de Processamento de Amostras (UFPE) e ao técnico Maurílio por todas as orientações dadas na ocasião do delicado manuseio de equipamentos para triturar e pulverizar as rochas. Obrigado também pela realização das lâminas de identificação e auxílio na descrição mineralógica das amostras rochosas.

Ao Professor Pedro Guzzo do Departamento de Engenharia Mineral da UFPE e especialmente a Alan Tino pela realização das Difratomias de Raios-X e ajuda na interpretação dos dados, fundamentais para confirmação da tese proposta.

À Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de ter acesso a uma educação de qualidade que me faz sentir orgulhosa de integrá-la. Sinto-me feliz e realizada com tudo que aqui tenho conquistado.

A todos que compõem a Pós-Graduação em Geografia pelo acolhimento durante o doutorado contribuindo de forma relevante para minha formação acadêmica. Obrigado especialmente aos funcionários Eduardo Veras e Eucilene Souza pelas orientações gentilmente cedidas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de doutorado.

Para finalizar é com satisfação que digo que nenhum trabalho é realizado sozinho. Considero-me uma vitoriosa pela etapa concluída e privilegiada por ter pessoas que realmente torcem por mim e se fizeram presentes em mais este momento. Todos foram essencialmente importantes na concretização deste sonho!

*Aos meus amados pais e irmãos, maiores fonte de
inspiração,*

*A minha querida avó Otacília Custódio (in memoriam).
Mulher de Fé, otimista, alegre, determinada. Uma
verdadeira fortaleza, resistente, tal qual uma rocha.*

DEDICO

EPÍGRAFE

"Escrever é fácil. Você começa com uma letra maiúscula e termina com um ponto final. No meio você coloca idéias" (Pablo Neruda).

RESUMO

As rochas são degradadas física e quimicamente a partir do intemperismo. Neste processo têm grande importância os líquens, pois seus fenóis ao percolarem para os substratos promovem a quelação com íons dos minerais contidos nas rochas a eles subjacentes. Sabe-se que o nitrogênio tem marcada influência no metabolismo dos líquens, induzindo-os a uma maior produção de fenóis. Neste trabalho objetivou-se investigar a ação do ácido úsnico (USN) produzido pelo líquen *Cladonia substellata* Vainio sobre amostras de granito procedentes de Sirinhaém e Cabo de Santo Agostinho, bem como basalto procedente de Sirinhaém, Pernambuco, Brasil. Foram utilizados parâmetros de incremento do processo de intemperismo como o emprego de fonte nitrogenada, na forma de ureia, para aumento da biossíntese do USN por *C. substellata* e o aumento da temperatura ($28^{\circ}\text{C}\pm 3$ e $42^{\circ}\text{C}\pm 3$) como acelerador da velocidade das reações químicas entre íons das rochas e USN. O ácido oxálico comercial (AOX) foi utilizado como controle positivo e as rochas borrifadas com água foram consideradas como controle negativo. Amostras de *C. substellata* foram coletadas em Mamanguape, Paraíba, Brasil e montados experimentos contendo líquen *in natura* depositado sobre as rochas trituradas. O material controle foi borrifado com água deionizada em dias alternados e o material tratado foi borrifado com ureia uma vez por semana, nas concentrações de 1%; 0,1% e 0,01% durante seis meses, sendo as amostras rochosas e líquênicas coletadas e avaliadas por Cromatografias em Camada Delgada (CCD), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Espectrofotometria, Teste de vitalidade celular com Azul de Evans e Vermelho Neutro. As rochas, antes e depois dos experimentos, foram avaliadas por microscopia petrográfica, Difractometria de Raios-X e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/ AES). Os resultados demonstraram que o líquen produziu compostos químicos e que estes foram repassados para as rochas, tendo sido incrementada sua biossíntese pela adição de ureia a 1% e 0,1%. Através do CLAE foi detectado USN nas amostras rochosas. Nos ensaios de vitalidade celular por Azul de Evans e Vermelho Neutro observou-se que nos experimentos borrifados com soluções de ureia a 1% o líquen sofreu maiores danos à sua estrutura e apresentou maior número de células mortas, porém mesmo assim continuou ativo e produzindo fenóis. Nas DRX-s das rochas testadas foram evidenciadas alterações principalmente na albita e no ortoclásio em contato com o USN e de maneira geral foi menos intensa no quartzo. Na maior parte dos experimentos a temperatura foi o fator que mais contribuiu para intensificar a interação entre as rochas com o USN e o AOX. Os dados mineralógicos (DR-X) foram complementados pelas análises químicas de ICP/ AES que comprovaram a quelação de íons rochosos, principalmente diante da temperatura elevada ($T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$). Os íons mais facilmente quelados dos granitos e do basalto foram o Ca, Fe, K, Mg e Si. Foi possível concluir que o USN tem ação pedogenética comparável ao AOX e que fonte exógena de nitrogênio, bem como o aumento da temperatura, incrementam a ação dessa substância.

Palavras chave: Cabo de Santo Agostinho, *Cladonia substellata*, intemperismo, ICP/AES, Sirinhaém.

ABSTRACT

Rocks are physically and chemically degraded from weathering. In this process lichens have great importance because when their phenols percolate for substrates promote chelation with ions of underlying minerals contained in the rocks. It is known that nitrogen has significant influence on the metabolism of lichens, inducing them to increased production of phenols. This work is aimed to investigate the action of usnic acid (USN) produced by the lichen *Cladonia substellata* Vainio on samples of granite coming from Sirinhaém and Cabo de Santo Agostinho, as well as basalt coming from Sirinhaém, Pernambuco, Brazil. Incremented parameters of weathering process were used in form of urea used as Nitrogen source to raise biosynthesis between USN and *C. Substellata* and the increase of temperature ($28 \pm 3^{\circ}\text{C}$ and $42 \pm 3^{\circ}\text{C}$) as an accelerator of the speed of chemical reactions between the ions of the rocks and USN. The commercial oxalic acid (OXA) was used as positive control and rocks sprayed with water were considered negative control. Samples of *C. substellata* were collected in Mamanguape, Paraíba, Brazil and experiments assembled containing lichen *in natura* deposited on crushed rocks. The control material was sprayed with deionized water at alternating days and the treated material was sprayed by urea once a week by concentrations of 1%; 0,1% and 0,01% for six months. The rock samples and collected lichens were evaluated by Thin Layer Chromatography (TLC), High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Spectrophotometry, Cell Vitality Assay with Evans Blue and Neutral Red. The rocks were analyzed, before and after experiments, by Petrographic Microscopy, X-ray Diffraction (XRD) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP/AES). The results showed that the lichen produced chemical compounds and these were passed on to the rocks, having increased their biosynthesis because of addition of urea by 1% and 0,1%. Through HPLC was USN detected in the rock samples. In Cell Vitality Assays by Evans Blue and Neutral Red was observed that experiments sprayed with solutions of 1% urea the lichen suffered major damage to its structure and showed a higher number of dead cells, nevertheless remained active producing phenols. In the XRD-s tested rocks were changes observed mainly in the albite and in the orthoclase maintained in contact with the USN and were in general less intense in quartz. In most experiments the temperature was the factor that most contributed to increase interaction between the rocks and USN and OXA. The mineralogical data (XRD) was complemented through chemical analysis of ICP/AES which proved the chelation of rocky ions, mainly because of the elevated temperature ($T=42 \pm 3^{\circ}\text{C}$). The more easily chelated Ions of the granites and basalt were Ca, Fe, K, Mg and Si. It was possible to conclude that the USN has a pedogenetic action comparable to OXA and that an exogenous source of Nitrogen, as well as rise in temperature increment the action of this substance.

Keywords: Cabo de Santo Agostinho, *Cladonia substellata*, weathering, ICP/AES, Sirinhaém.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura química do ácido úsnico	70
Figura 2:	Vista geral de <i>Cladonia substellata</i> Vainio em campo	71
Figura 3:	Localização geográfica do município Mamanguape, área de coleta de <i>Cladonia substellata</i> Vainio	82
Figura 4:	Local de coleta de <i>Cladonia substellata</i> Vainio	83
Figura 5:	Localização geográfica dos municípios de Cabo de Santo Agostinho (PE) e Sirinhaém (PE) com identificação dos locais de coleta das amostras rochosas	84
Figura 6:	Processo de extração do ácido úsnico de <i>Cladonia substellata</i> Vainio	88
Figura 7:	Equipamentos e procedimentos utilizados na moagem das rochas	90
Figura 8:	Rochas incubadas com líquen <i>in natura</i>	91
Figura 9:	Rochas subjacentes a talos de <i>C. substellata in natura</i> sob tratamentos com adição de fonte exógena de nitrogênio (ureia: 1%, 0,1% e 0,01%)	91
Figura 10:	Extração de material liquênico e rochoso com éter, clorofórmio e acetona	92
Figura 11:	Coleta e acondicionamento das alíquotas dos sobrenadantes dos experimentos de T= 28°C±3 (ambiente) e T= 42°C±3 (extrema)	93
Figura 12:	Procedimentos de realização das Cromatografias em Camada Delgada (CCD)	95
Figura 13:	Cromatógrafo HITACHI modelo 655 A-11 utilizado na quantificação de ácido úsnico presente nos extratos orgânicos de <i>C. substellata</i> Vainio	96
Figura 14:	Espectrofotômetro Biorad, Smart Spec 3000 Spectrophotometer	97
Figura 15:	Procedimentos de realização de lâmina petrográfica	98
Figura 16:	Procedimentos de realização de Difractometria de Raios-X	100
Figura 17:	Procedimentos de análise de fragmentos liquênicos com corante Azul de Evans	102
Figura 18:	Procedimentos de análise de fragmentos liquênicos com corante Vermelho neutro	103
Figura 19:	Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de extratos orgânicos	111

das amostras rochosas controle de campo (tempo zero). A e B- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; C- extrato orgânico de *C. substellata*: 1, 2 e 3-extratos orgânicos de granito de Sirinhaém; 4, 5 e 6- extratos orgânicos de basalto; 7, 8 e 9- extratos orgânicos de granito do Cabo

- Figura 20: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de líquen depositado sobre granito de Sirinhaém. A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto de *C. substellata*; C- GS controle de campo (tempo zero); 1- GS controle de laboratório/ 24h; 2- GS sob ureia a 1%/ 24h; 3- GS sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- GS sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- GS controle de laboratório/ 3m; 6- GS sob ureia a 1%/ 3m; 7- GS sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- GS sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- GS controle de laboratório/ 6m; 10- GS sob ureia a 1%/ 6m; 11- GS sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- GS sob ureia a 0,01%/ 6m 112
- Figura 21: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de líquen depositado sobre basalto. A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto (controle de campo) de *C. substellata*; C- líquen controle de campo (tempo zero); 1- líquen controle de laboratório/ 24h; 2- líquen sob ureia a 1%/ 24h; 3- líquen sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- líquen sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- líquen controle de laboratório/ 3m; 6- líquen sob ureia a 1%/ 3m; 7- líquen sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- líquen sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- líquen controle de laboratório/ 6m; 10- líquen sob ureia a 1%/ 6m; 11- líquen sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- líquen sob ureia a 0,01%/ 6m 112
- Figura 22: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de líquen depositado sobre granito do Cabo. A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto de *C. substellata*; C- Basalto controle de campo (tempo zero); 1- Basalto controle de laboratório/ 24h; 2- Basalto sob ureia a 1%/ 24h; 3- Basalto sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- Basalto sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- Basalto controle de laboratório/ 3m; 6- Basalto sob ureia a 1%/ 3m; 7- Basalto sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- Basalto sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- Basalto controle de laboratório/ 6m; 10- Basalto sob ureia a 1%/ 6m; 11- Basalto sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- Basalto sob ureia a 0,01%/ 6m 113
- Figura 23: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de extratos orgânicos das amostras rochosas controle de campo (tempo zero). A- Ácido úsnico padrão Merck; B- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; C- extrato orgânico de *C. substellata*: 1, 2 e 3-extratos orgânicos de granito de Sirinhaém; 4, 5 e 6- extratos orgânicos de basalto; 7, 8 e 9- extratos orgânicos de granito do Cabo 113
- Figura 24: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de granito de Sirinhaém. A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto de *C. substellata*; C- granito do Cabo controle de campo (tempo zero); 1- granito do Cabo controle de laboratório/ 24h; 2- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 24h; 3- granito do Cabo sob 115

ureia a 0,1%/ 24h; 4- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- granito do Cabo controle de laboratório/ 3m; 6- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 3m; 7- granito do Cabo sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- granito do Cabo controle de laboratório/ 6m; 10- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 6m; 11- granito do Cabo sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 6m

- Figura 25: Evolução quantitativa (unidade) de metabólitos de *C. substellata* percolados para o granito do Cabo ao ser mantido em sistema fechado com adição de fonte nitrogenada durante 6 meses. CTRL- Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab) 116
- Figura 26: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de basalto. A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto de *C. substellata*; C- Basalto controle de campo (tempo zero); 1- Basalto controle de laboratório/ 24h; 2- Basalto sob ureia a 1%/ 24h; 3- Basalto sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- Basalto sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- Basalto controle de laboratório/ 3m; 6- Basalto sob ureia a 1%/ 3m; 7- Basalto sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- Basalto sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- Basalto controle de laboratório/ 6m; 10- Basalto sob ureia a 1%/ 6m; 11- Basalto sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- Basalto sob ureia a 0,01%/ 6m 117
- Figura 27: Evolução quantitativa (unidade) de metabólitos de *C. substellata* percolados para o Basalto ao ser mantido em sistema fechado com adição de fonte nitrogenada durante 6 meses . CTRL- Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab) 118
- Figura 28: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de granito do Cabo. A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto de *C. substellata*; C- granito do Cabo controle de campo (tempo zero); 1- granito do Cabo controle de laboratório/ 24h; 2- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 24h; 3- granito do Cabo sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- granito do Cabo controle de laboratório/ 3m; 6- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 3m; 7- granito do Cabo sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- granito do Cabo controle de laboratório/ 6m; 10- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 6m; 11- granito do Cabo sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 6m 118
- Figura 29: Evolução quantitativa (unidade) de metabólitos de *C. substellata* percolados para o granito do Cabo ao ser mantido em sistema fechado com adição de fonte nitrogenada durante 6 meses. CTRL- Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab) 120
- Figura 30: Identificação de ácido úsnico com base nos valores de áreas dos picos (mV), correspondentes às amostras liquênicas de *C. substellata* depositadas sobre granito de Sirinhaém, diante da ação de fonte nitrogenada (ureia). Ctrl- controle; lab- laboratório; L- 122

líquen; U- ureia; h- horas; m- meses

Figura 31:	Identificação de ácido úsnico com base nos valores de áreas dos picos (mV), correspondentes às amostras liquênicas de <i>C. substellata</i> depositadas sobre basalto, diante da ação de fonte nitrogenada (ureia). Ctrl- controle; lab- laboratório; L- líquen; U- ureia; h- horas; m- meses	123
Figura 32:	Identificação de ácido úsnico com base nos valores de áreas dos picos (mV), correspondentes às amostras liquênicas de <i>C. substellata</i> depositadas sobre granito do Cabo, diante da ação de fonte nitrogenada (ureia). Ctrl- controle; lab- laboratório; L- líquen; U- ureia; h- horas; m- meses	123
Figura 33:	Curva de calibração do ácido úsnico (USN)	124
Figura 34:	Concentração em µg/mL do USN nos extratos orgânicos de granito de Sirinhaém submetidos ou não à ureia	126
Figura 35:	Concentração em µg/mL do USN nos extratos orgânicos de basalto submetidos ou não à uréia	129
Figura 36:	Concentração em µg/mL do USN nos extratos orgânicos de granito do Cabo submetidos ou não à uréia	130
Figura 37:	Fotografia digital em detalhe de amostra controle de campo (tempo zero) de talo de <i>C. substellata</i> proveniente de Mamanguape-PB	134
Figura 38:	Fotografia digital em detalhe de amostra controle de laboratório aos 6 meses de talo de <i>C. substellata</i> depositado sobre granito do Cabo	135
Figura 39:	Fotografia digital em detalhe de amostra submetida a 1% ureia aos seis meses de talo de <i>C. substellata</i> depositado sobre granito do Cabo	136
Figura 40	Fotografia digital em detalhe de amostra submetida a 0,1% ureia aos seis meses de talo de <i>C. substellata</i> depositado sobre granito do Cabo	136
Figura 41	Fotografia digital em detalhe de amostra submetida à ureia a 0,01% ureia aos seis meses de talo de <i>C. substellata</i> depositado sobre granito do Cabo	137
Figura 42	Absorção do AE pelo líquen <i>Cladonia substellata</i> depositado sobre granito de Sirinhaém, tratado ou não com ureia, no período de coleta de 24 horas e 6 meses. Controle (CTRL CAMPO) - tempo zero; Granito de Sirinhaém + ureia (GSU); horas (h); meses (m); laboratório (LAB)	138
Figura 43	Absorção do AE pelo líquen <i>Cladonia substellata</i> depositado sobre basalto, tratado ou não com ureia, no período de coleta de 24 horas	140

e 6 meses. Controle (CTRL CAMPO) - tempo zero; basalto + ureia (BU); horas (h); meses (m); laboratório (LAB)

- Figura 44 Absorção do AE pelo líquen *Cladonia substellata* depositado sobre granito do Cabo, tratado ou não com ureia, no período de coleta de 24 horas e 6 meses. Controle (CTRL CAMPO) - tempo zero; granito do Cabo + ureia (GCU); horas (h); meses (m); laboratório (LAB) 141
- Figura 45 Visualização microscópica (400x) de células de algas de *C. substellata*. A- Células vivas em escala microscópica com aumento de 400 x; B- Visão panorâmica de uma célula morta; B1-célula morta em detalhe; C- Visão panorâmica de uma célula viva; C1- Célula viva em detalhe 148
- Figura 46 Micrografias do granito de Sirinhaém a tempo zero 161
- Figura 47 Micrografias do basalto a tempo zero 163
- Figura 48 Dados indexados das amostras controle de campo (tempo zero). A- granito de Sirinhaém (campo/ tempo zero); B- granito do Cabo; C- basalto 165
- Figura 49 Difratogramas comparativos, em detalhe, de amostras de granito de Sirinhaém (GS). A- Controles de campo (tempo zero/ nenhum tratamento) e de laboratório (6 meses sob *C. substellata* borrifada com água deionizada); B- Controle de campo e GS sujeito à interação com *C. substellata* que durante 6 meses incorporou ureia (1%; 0,1% e 0,01%); C- Controle de campo e GS submetido à solução contendo ácido oxálico comercial (AOX) ou ácido úsnico de *C. substellata* (USN) durante 3 meses sob temperatura de 42°C±3 167
- Figura 50 Difratogramas comparativos, em detalhe, de amostras de granito do Cabo (GC). A- Controles de campo (tempo zero/ nenhum tratamento) e de laboratório (6 meses sob *C. substellata* borrifada com água deionizada); B- Controle de campo e GC sujeito à interação com *C. substellata* que durante 6 meses incorporou ureia (1%; 0,1% e 0,01%); C- Controle de campo e GC submetido à solução contendo ácido oxálico comercial (AOX) ou ácido úsnico de *C. substellata* (USN) durante 3 meses sob temperatura de 42°C±3 169
- Figura 51 Difratogramas comparativos, em detalhe, de amostras de basalto (B). A- Controles de campo (tempo zero/ nenhum tratamento) e de laboratório (6 meses sob *C. substellata* borrifada com água deionizada); B- Controle de campo e B sujeito à interação com *C.* 171

substellata que durante 6 meses incorporou ureia (1%; 0,1% e 0,01%); C- Controle de campo e B submetido à solução contendo ácido oxálico comercial (AOX) ou ácido úsnico de *C. substellata* (USN) durante 3 meses sob temperatura de 42°C±3

- Figura 52 Granito de Sirinhaém incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado às 24horas da montagem dos experimentos. GS28AOX24h- Granito de Sirinhaém submetido a T=28°C±3 imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; GS28USN24horas- Granito de Sirinhaém posto em T=28°C±3 imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 24horas; GS42AOX24h- Granito de Sirinhaém exposto a T=42°C±3 imerso em uma solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; GS42USN24h- Granito de Sirinhaém em T=42°C±3 imerso na solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 24horas 178
- Figura 53 Granito de Sirinhaém incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 30 dias da montagem dos experimentos. GS28AOX30d- Granito de Sirinhaém submetido a T=28°C±3 imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; GS28USN30d- Granito de Sirinhaém sujeito a T=28°C±3 imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 30 dias; GS42AOX30d- Granito de Sirinhaém exposto a T=42°C±3 imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; GS42USN30d- Granito de Sirinhaém sob T=42°C±3 imerso em solução de ácido úsnico durante 30 dias 180
- Figura 54 Granito de Sirinhaém incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 90 dias da montagem dos experimentos. GS28AOX90d- Granito de Sirinhaém submetido a T=28°C±3 imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 90 dias; GS28USN90d- Granito de Sirinhaém sujeito a T=28°C±3 imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 90 dias 181
- Figura 55 Granito do Cabo incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado às 24horas da montagem dos experimentos. GC28AOX24h- Granito do Cabo sob T=28°C±3 imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; GC28USN24horas- Granito do Cabo em T=28°C±3 imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 24horas; GC42AOX24h- Granito do Cabo sujeito a T=42°C±3 imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; GC42USN24h- Granito do Cabo sob T=42°C±3 imerso em solução de ácido úsnico durante 24horas 182
- Figura 56 Granito do Cabo incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 30 dias. GC28AOX30d- Granito do Cabo sob T=28°C±3 imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; GC28USN30d- Granito do Cabo em T=28°C±3 imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 30 dias; GC42AOX30d- Granito do Cabo sob T=42°C±3 imerso em solução 184

	de ácido oxálico comercial durante 30 dias; GC42USN30d- Granito do Cabo exposto a $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico durante 30 dias	
Figura 57	Granito do Cabo incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 90 dias da montagem dos experimentos. GC28AOX90d- Granito do Cabo em $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 90 dias; GC28USN90d- Granito do Cabo na $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico durante 90 dias	185
Figura 58	Basalto incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado às 24horas da montagem dos experimentos. B28AOX24h- Basalto em $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; B28USN24horas- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de <i>C. substellata</i> durante 24horas; B42AOX24h- Basalto na $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; B42USN24h- Basalto sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de <i>C. substellata</i> durante 24horas	186
Figura 59	Basalto incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 30 dias da montagem dos experimentos. B28AOX30d- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; B28USN30d- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de <i>C. substellata</i> durante 30 dias; B42AOX30d- Basalto sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; B42USN30d- Basalto sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico durante 30 dias	187
Figura 60	Basalto incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 90 dias da montagem dos experimentos. B28AOX90d- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 90 dias; B28USN90d- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de <i>C. substellata</i> durante 90 dias	188
Figura 61	Análise elementar (mg/l) do Alumínio, Cálcio, Ferro e Potássio advindos de experimentos realizados com granito de Sirinhaém, granito do Cabo e basalto submetidos aos USN e AOX nas temperaturas de $28^{\circ}\text{C}\pm 3$ e $42^{\circ}\text{C}\pm 3$	189
Figura 62	Análise elementar (mg/l) do Magnésio, Manganês, Sódio e Fósforo advindos de experimentos realizados com granito de Sirinhaém, granito do Cabo e basalto submetidos aos USN e AOX nas temperaturas de $28^{\circ}\text{C}\pm 3$ e $42^{\circ}\text{C}\pm 3$	190
Figura 63	Análise elementar (mg/l) do Silício e Titânio advindos de experimentos realizados com granito de Sirinhaém, granito do Cabo e basalto submetidos aos USN e AOX nas temperaturas de $28^{\circ}\text{C}\pm 3$ e $42^{\circ}\text{C}\pm 3$	190

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μM :	Micromolar
AE:	Azul de Evans
Al:	Alumínio
AOX:	Ácido oxálico
CaCl_2 :	Cloreto de cálcio
CCD:	Cromatografia de Camada Delgada (CCD)
CINB:	Código Internacional de Nomenclatura Botânica
CLAE:	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO_2 :	Gás carbônico
COH:	Ácido carboxílico
COOH:	Carboxila
CPRM:	Serviço Geológico do Brasil
DMSO:	Dimetilsulfóxido
DR-X:	Difratometria de Raios-X
FAO:	Food and Agriculture Organization of the United Nations
Fe:	Ferro
FUM:	Ácido fumarprotocetrárico
g:	Grama
IBGE:	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP/AES:	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
mg:	Miligrama
mL:	Mililitros
Mt:	Megatoneladas
N e N_2 :	Nitrogênio

NH ₃ :	Amônia
NH ₄ ⁺ :	Amônio
nm:	nanômetros
NO ₂ :	Dióxido de nitrogênio
NO ₃ ⁻ :	Nitrato
OH:	Hidróxido
PB:	Paraíba
PMC:	Província Magmática do Cabo
Rf:	Relação de frente
RMR:	Região Metropolitana do Recife
SiO ₂ :	Dióxido de Silício
T:	Temperatura
TGS:	Teoria Geral dos Sistemas
TR:	Tempo de Retenção
USN:	Ácido úsnico
UV:	Radiação Ultravioleta
VN:	Vermelho Neutro

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Percentual das rochas magmáticas que compõem a crosta terrestre	50
Tabela 2:	Distribuição do Nitrogênio na Terra	
Tabela 3:	Condições de operação do ICP-AES	104
Tabela 4:	Quantidade em $\mu\text{g}/\text{mL}$ de fenóis totais encontrados no granito de Sirinhaém no decorrer de 6 meses. GS- granito de Sirinhaém; CTRL- Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab)	125
Tabela 5:	Quantidade em $\mu\text{g}/\text{mL}$ de fenóis totais encontrados no basalto (B) no decorrer de 6 meses. B-basalto; Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab)	128
Tabela 6:	Quantidade em $\mu\text{g}/\text{mL}$ de fenóis totais encontrados no granito do Cabo no decorrer de seis meses. GC- granito do Cabo; Controle (Ctrl); Laboratório (Lab)	130
Tabela 7:	Percentual de vitalidade e mortalidade celular de algas do líquen <i>C. substellata</i> tratada ou não com fonte nitrogenada (ureia), depositado sobre granito de Sirinhaém correspondente às coletas de 24 horas e 6 meses. Controle (CTRL CAMPO) tempo zero; laboratório (LAB); granito de Sirinhaém + ureia (GSU); horas (h); meses (m)	149
Tabela 8:	Percentual de vitalidade e mortalidade celular de algas do líquen <i>C. substellata</i> tratado ou não com fonte nitrogenada (ureia), depositado sobre basalto correspondente às coletas de 24 horas e 6 meses. Controle (CTRL CAMPO) tempo zero; laboratório (LAB); basalto + ureia (GSU); horas (h); meses (m)	150
Tabela 9:	Percentual de vitalidade e mortalidade celular de algas do líquen <i>C. substellata</i> tratado ou não com fonte nitrogenada (ureia), depositado sobre granito do Cabo correspondente às coletas de 24 horas e 6 meses. Controle (CTRL CAMPO) tempo zero; laboratório (LAB); - granito do Cabo + ureia (GCU); horas (h); meses (m)	152
Tabela 10:	Composição modal calculada do granito de Sirinhaém	162
Tabela 11:	Composição química das amostras controle de campo (tempo zero) do granito de Sirinhaém, do granito do Cabo e do basalto	166
Tabela 12:	Série de Goldich: ordem de estabilidade frente ao	173

intemperismo dos minerais mais comuns

Tabela 13:	Limites de detecção (mg/l) dos íons metálicos identificados no granito do Cabo, no granito de Sirinhaém e no basalto	178
Tabela 14	Índices alfa-numéricos utilizados para renomear os sistemas (rocha + temperatura+ ácido úsnico ou ácido oxálico+ tempo de incubação)	189

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	28
1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	33
2 HIPÓTESES	36
2.1 HIPÓTESE 1	37
2.2 HIPÓTESE 2	37
2.3 HIPÓTESE 3	38
2.4 HIPÓTESE 4	38
3 REFERENCIAL TEÓRICO	40
3.1 CONTRIBUIÇÕES BÁSICAS DA TEORIA GERAL DOS SISTEMAS (TGS) À GEOGRAFIA E AOS ESTUDOS DO MEIO AMBIENTE	41
3.1.1 A TGS COMO INSTRUMENTO PARA OS ESTUDOS GEOGRÁFICOS E AMBIENTAIS	41
3.1.2 ECOSSISTEMAS	42
3.2 PEDOLOGIA E GÊNESE DOS SOLOS	44
3.2.1 PEDOLOGIA E SOLO	44
3.2.2 CONCEITO E DEGRADAÇÃO PELA AÇÃO ANTRÓPICA	45
3.2.3 PEDOGÊNESE	48
3.3 MINERAIS, ROCHAS E AGENTES DA METEORIZAÇÃO	49
3.3.1 MINERAIS	49
3.3.2 ROCHAS	50
3.3.2.1 ROCHAS E AGENTES DO INTEMPERISMO	52
3.3.2.2 A TEMPERATURA NA VELOCIDADE DO INTEMPERISMO	
3.3.3 INTEMPERISMO FÍSICO E QUÍMICO POR AGENTES BIOLÓGICOS	55
3.3.4 ROCHAS ÍGNEAS	
3.3.4.1 GRANITO	57
3.3.4.1.1 GRANITO DO CABO DE SANTO AGOSTINHO (GRANITO DO CABO)	59

3.3.4.2 BASALTO	60
3.4 LIQUENS	61
3.4.1 CONCEITO E CARACTERÍSTICAS GERAIS	61
3.4.2 PARTICIPAÇÃO DOS LÍQUENS NO ECOSSISTEMA	63
3.4.3 OS LIQUENS E A PEDOGÊNESE	66
3.4.4 FENÓIS LIQUÊNICOS E QUELAÇÃO	69
3.4.4.1 <i>CLADONIA SUBSTELLATA</i> VAINIO E ÁCIDO ÚSNICO	70
3.5 CICLAGEM DE NUTRIENTES	73
3.5.1 NITROGÊNIO	74
3.5.1.1 RELAÇÃO ENTRE O NITROGÊNIO E OS LIQUENS	77
4 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE COLETA	81
4.1 MAMANGUAPE (PB)	82
4.2 CABO DE SANTO AGOSTINHO (PE)	84
4.3 SIRINHAÉM (PE)	86
5 MATERIAIS E MÉTODOS	87
5.1 PREPARO DO LÍQUEN PARA PRÉ-MONTAGEM DOS EXPERIMENTOS	88
5.1.1 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO ÚSNICO	88
5.2 COLETA E PREPARO DAS ROCHAS NA PRÉ-MONTAGEM DOS EXPERIMENTOS	89
5.2.1 REDUÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ROCHAS	89
5.3 EXPERIMENTOS COM <i>C. SUBSTELLATA IN NATURA</i> + ROCHA	90
5.3.1 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS (LÍQUEN E ROCHA)	92
5.4 EXPERIMENTOS SOB TEMPERATURA EXTREMA (T=42°C±3) E TEMPERATURA AMBIENTE (T=28°C±3)	92
5.4.1 PROCESSAMENTO DAS ALÍQUOTAS	
5.5 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)	94
5.6 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)	95

5.7	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA ULTRAVIOLETA (UV)	96
5.8	ANÁLISE PETROGRÁFICA	97
5.9	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DR-X)	99
5.10	IDENTIFICAÇÃO DE DANOS ESTRUTURAIS EM <i>CLADONIA SUBSTELLATA</i> VAINIO	100
5.11	PERCENTUAL DE VITALIDADE CELULAR DE <i>CLADONIA SUBSTELLATA</i> VAINIO	102
5.12	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP/ AES)	103
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
6.1	INTERAÇÃO DE <i>CLADONIA SUBSTELLATA</i> COM GRANITO DE SIRINHAÉM, BASALTO E GRANITO DO CABO: INFLUÊNCIA DA UREIA NA PRODUÇÃO DE SUBSTÂNCIAS QUELANTES	107
6.1.1	CROMATOGRAFIAS EM CAMADA DELGADA (CCD'S) DO BASALTO E DOS GRANITOS	110
6.1.1.1	CCD'S DOS EXTRATOS OS ORGÂNICOS DO LÍQUEN CONTROLE DE CAMPO	111
6.1.2	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)	122
6.1.1	ESPECTROMETRIA DO BASALTO E DOS GRANITOS	124
6.2	EFEITOS DE NITROGÊNIO ORGÂNICO (UREIA) SOBRE A ESTRUTURA EXTERNA DO LÍQUEN E VITALIDADE DE SUAS ALGAS	133
6.2.1	IDENTIFICAÇÃO DE DANOS ESTRUTURAIS EM <i>CLADONIA SUBSTELLATA</i> VAINIO	134
6.2.2	PERCENTUAL DA VITALIDADE CELULAR DA ALGA DO LÍQUEN <i>CLADONIA SUBSTELLATA</i> VAINIO	147
6.3	PEDOGÊNESE DE BASALTO E GRANITO FACE AO ATAQUE DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS DE <i>CLADONIA SUBSTELLATA</i> EM CONDIÇÕES <i>IN VIVO</i> E <i>IN VITRO</i>	158
6.3.1	LÂMINAS PETROGRÁFICAS	160
6.3.1.1	GRANITO DE SIRINHAÉM	160
6.3.1.2	BASALTO	162

6.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DR-X)	163
6.3.2.1 GRANITO DE SIRINHAÉM	167
6.3.2.2 GRANITO DO CABO	169
6.3.2.3 BASALTO	170
CONCLUSÕES	196

REFERÊNCIAS

ANEXOS

ANEXO A- CROMATOGRAFIAS LÍQUIDAS DE ALTA EFICIÊNCIA

A1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito de Sirinhaém (GS), diante de vários tratamentos, durante 24 horas. A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%

A2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito de Sirinhaém (GS), diante de vários tratamentos, durante 3 meses. Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%

A3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito de Sirinhaém (GS), diante de vários tratamentos, durante 6 meses. A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%

A4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito do Cabo (GC), diante de vários tratamentos, durante 24 horas. A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%

A.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito do Cabo (GC), diante de vários tratamentos, durante 3 meses

A.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito do Cabo (GC), diante de vários tratamentos, durante 6 meses

A.7 líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%

A.8 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre basalto (B), diante de vários tratamentos, durante 3 meses

A.9 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre basalto (B), diante de vários tratamentos, durante 6 meses

ANEXO B- DADOS DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

B 1. Identificação de ácido úsnico de *Cladonia substellata* incubada com granito de Sirinhaém sob tratamento com e sem ureia

B 2. Identificação de ácido úsnico de *Cladonia substellata* incubada com granito do Cabo sob tratamento com e sem ureia

B 3. Identificação de ácido úsnico de *Cladonia substellata* incubada com basalto sob tratamento com e sem uréia

ANEXO C- DADOS DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA (ICP/AES)

C 1. Quantificação de íons de granito de Sirinhaém, granito do Cabo de basalto

INTRODUÇÃO

A Geografia abrange ciências naturais e humanas, o que a caracteriza como sendo uma ciência ampla e complexa, uma vez que tem como principal objeto de estudo o espaço geográfico. Sua análise ocorre de modo integrado, enfocando os aspectos sociais e ambientais, investigando desde a atmosfera até o subsolo, incluindo as pessoas que habitam esses ambientes e suas relações sociais e econômicas.

É no espaço que ocorrem as dinâmicas, os fenômenos e as relações entre fatores abióticos e bióticos que, por sua vez constituem o Ecossistema de maneira interdependente (RAVEN, 2001; RICKLEFS, 2011). Neste contexto, vale ressaltar o Homem como elemento determinante da intensidade, direcionamento e fluxo das dinâmicas naturais e sociais.

Ao estudar a natureza, as Ciências Geográficas buscam identificar os elementos que constituem o meio natural, assim como compreender e explicar de que maneira eles se inter-relacionam ao mesmo tempo em que estão sujeitos à ação humana.

Vale ressaltar que de maneira geral os meios geográficos são hierárquicos em sua organização espacial. Tal hierarquia é uma expressão da escala tanto do tempo quanto do espaço e a leitura do real devendo considerar a simultaneidade tanto de uma escala, quanto de outra (MOREIRA, 2011).

No decorrer dos séculos a degradação ambiental tem se apresentado em escalas variadas e se tornou umas das questões mais preocupantes e discutidas, seja no meio científico ou fora dele. Estes problemas são resultantes, em maior parte, da ação do ser humano sobre o ambiente, a qual tem afetado não só o equilíbrio ecológico do planeta, como ainda a manutenção da biodiversidade de espécies e da vida humana (SILVA, 1978; ODUM, 2004).

A interferência do homem sobre o meio ambiente ocorre desde a pré-história. Suas atuações se davam por meio de ações como arar a terra, represar um rio, cortar árvores da floresta, remover a vegetação sendo, portanto, apontadas como grandes responsáveis pela modificação do espaço natural, em espaço urbano. A descoberta do fogo, sem dúvida, impulsionou bastante a capacidade de transformar o ambiente, muitas vezes de forma destrutiva.

Com a retirada de áreas verdes, por exemplo, se afeta a dinâmica dos organismos constituintes do Ecossistema onde ocorre a interação do mundo físico com o biológico. Neste contexto, os líquens desempenham importante papel ao passo que contribuem

para a pedogênese, para a ciclagem de nutrientes e para a sucessão ecológica de plantas superiores (LEGAZ *et al.*, 2006).

É relevante aqui um parêntese para fazer referência aos líquens, que são definidos como organismos resultantes da simbiose entre um fungo e uma cianobactéria, ou seja, entre um micobionte e um fotobionte (HONDA; VILEGAS, 1998; MARGULIS; SCHWARTZ, 2001). Dessa união são produzidas as substâncias líquênicas, também denominadas como “ácidos ou fenóis líquênicos” (CULBERSON, 1970; NASH III, 1996) as quais desempenham uma lista extensa de atividades, já largamente estudadas em vários âmbitos científicos.

O resultado da interação fungo-alga foi a formação de aproximadamente 14.000 espécies no mundo, possuindo grande diversidade de formas, cores e tamanho (BRODO *et al.*, 2001). No entanto, Valência e Ceballos (2002) estimaram que este número varia entre 13.500 a 17.000 espécies.

Estes organismos fazem parte do ecossistema de várias maneiras, a mencionar:

- Participam ativamente dos ciclos biogeoquímicos, a partir da ciclagem de nutrientes, a exemplo do fósforo disponível no substrato (SILVA *et al.*, 2012; VASCONCELOS, 2009).
- Servem de abrigo e alimento para pequenos animais, particularmente para insetos (BRODO *et al.*, 2001)
- A maioria das espécies líquênicas incorpora fontes nitrogenadas, particularmente a ureia presente no meio ambiente, ao seu metabolismo, favorecendo a produção de fenóis (BRODO *et al.*, 2001; LEGAZ *et al.*, 2006; BARBOSA, 2009; VASCONCELOS, 2013);
- Produzem fenóis que ao percolarem para o substrato rochoso promovem intemperismo químico através da quelação, decompondo minerais rochosos, que somado aos fatores ambientais promovem a pedogênese (COSTA *et al.*, 2001 a; COSTA *et al.*, 2001 b; BARBOSA, 2009);
- Transformam composição do solo pelo contato com seus minerais e demais constituintes (VASCONCELOS, 2009; SILVA, 2014);
- São sensíveis indicadores à poluição de ar (CAMERON, 2002; MOTA FILHO, 2007), sendo por este motivo utilizados como ferramenta *in vivo* para biomonitoramento ambiental;

- Sua produção fenólica é influenciada pela eadiação solar (SILVA, 2011) o que faz da temperatura também um fator relevante na composição de seus fenóis.

É importante destacar que os líquens, devido às suas configurações morfológicas e fisiologia, conseguem se desenvolver em variadas condições ambientais, o que lhes permite sobreviver em situações de estresse. Tal fato é possível devido a sua natureza poiquilohídrica, ou seja, a capacidade de absorver nutrientes a partir dos elementos dissolvidos na umidade atmosférica (SEAWARD, 1977).

Sob esta ótica para delineamento da presente tese, será tomado como alicerce, além das considerações já apresentadas, o aporte teórico proposto pela Teoria Geral dos Sistemas — TGS, que segundo Troppmair e Galina (2006, p. 81), é entendida como “*um sistema natural, complexo e integrado onde há circulação de energia e matéria e onde ocorre exploração biológica, inclusive aquela praticada pelo homem*”.

Somado a este processo, nota-se que, historicamente, cada vez mais os seres humanos têm interferido nos sistemas ecológicos com o intuito de usufruir dos recursos minerais, entre os quais as rochas, as quais são extensivamente utilizadas na construção civil. Vale ressaltar ainda, que a retirada maciça de blocos rochosos para satisfazer às necessidades humanas, que permanece até os dias atuais, afeta diretamente espécies liquênicas aí instaladas.

Não se pode deixar de mencionar que o solo, um importante recurso para fixação de espécies, é também vastamente submetido à ação humana, que desde os tempos pretéritos já o utilizava para o plantio e construção de moradia. Em se tratando dos seres vivos em suas muitas especificidades, estes têm uma importante parcela de contribuição para a manutenção e o equilíbrio do Ecossistema, merecendo menção os líquens. Neste grupo merecem destaque os crustosos pela sua habilidade de se aderirem ao substrato rochoso e promover intemperismos físico pela penetração de rizinas, e químico através da percolação de fenóis. Uma parcela de espécies de líquens *Cladoniformes* também contribuem no processo de pedogênese sobre rochas a exemplo das espécies *Cladonia apodocarpa* (atranorina e ácido fumarprotocetrárico), *Cladonia borealis* (ácidos úsnico e barbático), *Cladonia boryi* (ácido úsnico), *Cladonia uncialis* (ácido úsnico), etc. (BRODO *et al.*, 2001).

De acordo com Kawakubo *et al.* (2005), dentro de uma concepção ecológica o ambiente é analisado sob o prisma da TGS, que parte do pressuposto que na natureza as trocas de energia e matéria se processam através de relações em equilíbrio dinâmico.

Esse equilíbrio, entretanto, é frequentemente alterado pelas intervenções humanas, gerando estados de desequilíbrios temporários ou até permanentes.

Embora sejam vários os estudos realizados por geógrafos e pesquisadores de outras áreas, tendo como ferramentas de análises os líquens, existe ainda a necessidade de aprofundá-los e, principalmente, levar tais discussões cada vez mais para os meios acadêmico e social.

É de conhecimento geral que grande parcela dos solos do planeta já sofre processo de degradação intensa e que o solo é um recurso natural não renovável, neste contexto esta pesquisa tece considerações pertinentes ao que se refere à contribuição de estudos com líquens para reflexão e compreensão de problemáticas ambientais com esta mencionada.

Por serem seres pioneiros na colonização de rochas-mãe os líquens desempenham papel fundamental na pedogênese e, portanto contribuem para a formação e manutenção de solos, assim como promovem a instalação de outros seres vivos, favorecendo a sucessão ecológica.

Com base nas considerações tecidas se faz pertinente se ampliarem os estudos sobre organismos constituintes da natureza, os quais desempenham papéis fundamentais nas dinâmicas sistêmicas que, através das paisagens configuram o espaço. A ideia central desta pesquisa é investigar a ação quelante de fenóis de *Cladonia substellata* como fator biológico pedogenético na alteração de rochas ígneas (granito e basalto).

Desta forma, pretendeu-se aqui ampliar os estudos sobre os líquens, os quais desempenham papéis fundamentais nas dinâmicas sistêmicas, que através das paisagens configuram o espaço. Por fim, tomando como pressuposto que os líquens enquanto agentes biológicos atuam quimicamente deteriorando rochas, o presente trabalho visa contribuir para consolidar estes seres vivos como sendo de suma importância no processo inicial de formação de solo.

1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

É no ambiente que todos os seres vivos buscam suprir as necessidades básicas e essenciais a sua sobrevivência. Contudo, os recursos naturais do planeta dão sinais de esgotamento os quais podem ser vistos das maneiras mais variadas possíveis.

Um exemplo disto é a diminuição da disponibilidade dos recursos hídricos, dada uma parcela significativa desta fonte encontrar-se poluída e, portanto, inadequada para consumo pelos seres vivos. Outro fator a se destacar é o aumento da radiação solar ultravioleta e as chuvas ácidas que afetam cidades e florestas. Vale à pena ressaltar ainda a concentração de gases que causam o efeito estufa elevando o aquecimento da atmosfera, interferindo assim nas dinâmicas ecossistêmicas.

Nas dinâmicas citadas estão inclusos também os ciclos biogeoquímicos que em linhas gerais se referem à troca de fluxos de energia e matéria entre fatores bióticos e abióticos. Elementos químicos como o potássio, fósforo e nitrogênio têm sido comumente incorporados ao solo pelo Homem na tentativa de aumentar seus níveis de fertilidade e produtividade. O problema deriva do acúmulo em excesso destes nutrientes, que além de prejudicarem diretamente o desempenho dos seres vivos, são carregados para os corpos hídricos podendo afetar a cadeia alimentar.

Entre várias outras formas de se verificar o desequilíbrio que tem caracterizado a relação entre o homem e a natureza, pode-se afirmar que de uma maneira geral as questões relacionadas ao meio ambiente têm ganhado espaço em muitas ciências, entre as quais, a Geografia. Esta considera os elementos constituintes da natureza, inclusive o Homem, de forma inter-relacionada e interdependente, uma vez que todas as esferas estão intimamente concatenadas exercendo influência umas entre as outras.

Sob esta perspectiva fazem-se pertinentes e necessárias discussões que contribuam com a ciência, particularmente com a compreensão dos fenômenos que ocorrem no espaço e, mais enfaticamente, no ecossistema. Assim, diante das considerações levantadas, para o desenvolvimento do presente trabalho foram elencadas algumas matrizes norteadoras:

- a) Ao interagir com rochas ígneas (granito e basalto), o ácido úsnico de *Cladonia substellata* complexará os íons destes substratos promovendo o intemperismo biogeoquímico?
- b) A submissão do líquen a diferentes concentrações de fonte nitrogenada (ureia) será capaz de influenciar a produção de seus fenóis em intensidades/ proporções variadas?

- c) O nitrogênio enquanto elemento essencial à vida dos seres vivos, quando absorvido em concentrações distintas durante períodos de submissão diferentes, interferirá na produção do ácido úsnico e, do mesmo modo, na interação do líquen com o substrato rochoso?
- d) A submissão de *C. substellata* a tratamentos com ureia afetará sua vitalidade celular?
- e) O fator temperatura atuará como catalisador na velocidade da reação química dos fenóis liquênicos e, conseqüentemente, potencializará sua interação com as rochas testadas?

2 HIPÓTESES

2.1 HIPÓTESE 1

Admite-se que o basalto e o granito terão seus íons complexados pela ação dos fenóis do líquen *Cladonia substellata* Vainio, corroborando a contribuição destes seres vivos como fatores biológicos primários no processo de intemperização de rochas e pedogênese.

Justificativa: Quando afloram na superfície terrestre, as rochas estão sujeitas ao intemperismo causado pela ação conjunta de fatores físicos, químicos e biológicos. O basalto e o granito são rochas que afloram no litoral de Pernambuco e são susceptíveis à ação do intemperismo. Em contato com o substrato rochoso o líquen estabelece com ele íntima relação seja para fixação, seja para aquisição de nutrientes. Esta condição favorece a quelação, processo no qual íons metálicos são incorporados às moléculas de compostos orgânicos complexos. Neste contexto, ácidos liquênicos de *Cladonia substellata* capturariam os íons dos minerais constituintes das rochas ígneas testadas, contribuindo para a decomposição das rochas o que, conseqüentemente, remete à formação primária de manto de intemperismo promovendo o início de um processo pedogenético.

2.2 HIPÓTESE 2

Acredita-se que a adição de fonte de nitrogênio (ureia), em concentrações variadas, em um sistema fechado contendo líquen e rochas ígneas, propiciará a absorção deste elemento por parte de *C. substellata*. Neste caso o líquen incorporará este composto ao seu metabolismo favorecendo a uma maior e/ou menor produção fenólica, a depender dos teores de ureia e período de incubação.

Justificativa: Os organismos demandam diversos elementos químicos para constituir estruturas biológicas necessárias e manter os processos vitais. Entre eles, o nitrogênio (N_2) que é considerado um elemento essencial à vida no planeta, por ser um componente estrutural de proteínas e ácidos nucléicos. Porém, apenas uma parcela mínima dos seres vivos tem a capacidade de fixar o N_2 , merecendo menção os líquens. Neste grupo a fixação redutora de nitrogênio atmosférico se dá pela ação da nitrogenase que compõe o sistema enzimático. Em adição, a espécie liquênica *C. substellata*, que contém a alga verde *Trebouxia* como simbiote, sintetizaria a enzima urease como uma resposta à adição de ureia exógena. A relação entre a amônia resultante da quebra da

ureia e a atividade realizada pela enzima urease são proporcionais, interferindo na dinâmica da produção fenólica de *C. substellata*. Assim, no que se refere à ureia, esta incrementa a produção de fenóis e demais compostos da via metabólica da espécie líquênica estudada.

2.3 HIPÓTESE 3

É possível que a adição de fonte exógena de nitrogênio (ureia) ao sistema líquen-rocha em variados níveis de concentrações, leve a diferentes configurações morfológicas das estruturas de *C. substellata*. Esta configuração está relacionada à demanda quantitativa deste elemento nas suas vias metabólicas. É possível que os talos de *C. substellata* apresentem mais danos morfológicos e morte celular nas amostras submetidas à maior concentração de ureia (1%) do que naquelas mantidas a baixas concentrações (0,1% e 0,01%). Porém, este elemento será capaz de contribuir para a produção de fenóis à medida que o líquen o incorporar a seu metabolismo.

Justificativa: No ecossistema as relações entre os fatores bióticos e abióticos ocorrem através da troca de matéria e fluxo de energia necessários à manutenção e à perpetuação das espécies. Neste processo os organismos utilizam elementos como o oxigênio, hidrogênio e carbono em quantidades maiores e, em menor parcela, porém não menos insignificantes demandam quantidades variáveis de fósforo, cálcio, ferro, magnésio, potássio, nitrogênio (N₂), etc. Uma quantidade mínima deste elemento ao entrar na atmosfera é assimilada pelas plantas, porém grande parte entra nas vias biológicas do ciclo do N₂ através de sua assimilação por parte de bactérias e líquens que fixam este nutriente. O nitrogênio deve estar presente no meio ambiente em níveis equilibrados, onde o seu déficit ou excesso podem não ser adequados para a sobrevivência dos seres vivos. O desequilíbrio deste elemento levará a um prejuízo nas estruturas morfológicas e fisiológicas dos organismos.

2.4 HIPÓTESE 4

Em análises *in vitro* rochas foram imersas em solução de água deionizada e ácido úsnico (USN) de *C. substellata* e em ácido oxálico (AOX), sendo incrementados pela variável temperatura (T=42°C±3 e T=28°C±3). Estas acompanhadas durante 1 mês (T=42°C±3) e 3 meses (T=28°C±3), serão significantes na interação entre o USN e os minerais das rochas, que terão intensificados seus processos de degradação

principalmente sob temperatura mais elevada. Os experimentos *in natura*, realizados durante 6 meses em temperatura ambiente, apresentarão resultados menos expressivos, porém não menos importantes para a compreensão de fenômenos inerentes ao ecossistema.

Justificativa: O clima é um grande condicionante das reações químicas que constituem as dinâmicas do ecossistema. Entre os vários fatores que o compõe, o calor (ou: variação térmica) tem um papel fundamental uma vez que influencia na velocidade através das quais as reações químicas se processam. Sabe-se que quanto maior o gradiente de temperatura, maior é a probabilidade de aceleração das reações químicas porque há um aumento da agitação de suas moléculas. Da mesma forma, muitas condições favoráveis ao desenvolvimento e manutenção da vida dependem das atividades dos organismos vivos. Sob esta ótica o ácido úsnico, principal composto da espécie liquênica tratada neste trabalho, terá em laboratório sua ação fenólica acentuada, ao passo que for submetido a elevadas temperaturas.

Com isso é possível que no ambiente natural, em áreas caracterizadas por altas condições térmicas, a produção liquênica seja também acentuada quando comparadas a sua ação em locais de temperaturas amenas. Este fator faz com que as atividades geoquímicas promovidas sobre o substrato adjacente se intensifiquem.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CONTRIBUIÇÕES BÁSICAS DA TEORIA GERAL DOS SISTEMAS (TGS) À GEOGRAFIA E AOS ESTUDOS DO MEIO AMBIENTE

3.1.1 A TGS como instrumento para os estudos geográficos e ambientais

Ao longo da história a maior parte dos estudiosos tratava os fenômenos de forma isolada e reducionista. Esse quadro passou a mudar com as críticas feitas a essa visão, e tais contestações passaram a ser uma tendência ao longo do século XX. Autores como Bertalanffy, Chorley, Smuts, Strahler, Ross Ashby, Christofolletti, dentre outros, encarregaram-se de introduzir uma visão mais sistêmica nos fenômenos a várias áreas científicas.

A Teoria Geral dos Sistemas nas ciências naturais, cujos primeiros enunciados datam de 1925, foi proposta em 1937 a partir dos trabalhos realizados pelo alemão Ludwig von Bertalanffy que a aplicou à Biologia e à Termodinâmica. Sua concepção fazia críticas à visão holística que até então se tinha do mundo, observado através do “isolamento” verificado entre as ciências.

Segundo Gregory (1943) *apud* Rodrigues (2001, p.72), a TGS propõe que:

“os sistemas podem ser definidos como conjuntos de elementos com variáveis e características diversas, que mantêm relações entre si e entre o meio ambiente. A análise poderá estar voltada para a estrutura desse sistema, para seu comportamento, para as trocas de energia, limites, ambientes ou parâmetros”.

Posteriormente, Hall e Fagen (1956) definiram sistemas como sendo um conjunto de elementos e das relações entre eles e seus atributos.

Na sua relação com o meio, de acordo com Forster *et al.* (1957), os sistemas são classificados como:

- Isolados: não realizam trocas com o ambiente no qual se acham inseridos;
- Abertos: trocam matéria e energia com o meio circundante;
- Fechados: trocam apenas energia.

Para Thorness e Brunnsden (1977), sistema é um conjunto de atributos e de suas relações no meio físico, organizados para executar uma função particular.

Nascimento e Sampaio (2004/ 2005, p.168) afirmam que:

[...] o método geossistêmico suporta análises ambientais em Geografia, pois [...] possibilita um prático estudo do espaço geográfico com a incorporação da ação social na interação natural com o potencial ecológico e a exploração biológica.

Neste contexto, importa à ciência geográfica a dinâmica funcional existente dos sistemas que é impulsionada tanto pelos elementos naturais (energia solar, erosão, transporte, sedimentação, etc.) somados aos fatores sociais (agricultura, construção de cidades, abertura de estradas, etc.).

Os sistemas estudados particularmente pela Geografia Física apresentam variadas ordens de complexidade e magnitude. Pode-se considerar o sistema terrestre de modo global – a geosfera –, em sua totalidade, um continente, uma região, um indivíduo do mundo animal ou vegetal ou um sistema natural ao nível molecular. Porém, vale ressaltar que todos os sistemas naturais apresentam um dinamismo capaz de modificar seus estados através de contínuas mudanças, que são caracterizadas pelas transferências de matéria e fluxos energéticos.

Na Geografia Física e na análise ambiental, incorporou-se tal visão sistêmica, que vem ajudando a compreender melhor a nova realidade que vem configurando a relação urbano-ambiental, em que a compreensão do sistema é fundamental para se chegar aos resultados mais apropriados. Em outras palavras, esta teoria afirma que os elementos componentes de um sistema estão intrinsecamente relacionados, o que conduzirá suas propriedades a atingir um objetivo ou uma finalidade. Desta maneira, ao buscar entender um fenômeno global, pedogênese, por exemplo, é essencial compreender a relação entre os elementos (bióticos e abióticos) que perfazem suas partes, assim como a influência que um exerce sobre o outro.

3.1.2 Ecossistemas

O ecólogo inglês A. G. Tansley, em 1935, considerou ecossistema como unidade fundamental da organização ecológica. Ele visualizou as partes biológicas e físicas da natureza juntas, unificadas pela dependência dos organismos em suas vizinhanças físicas e por suas contribuições para a manutenção das condições e composição do mundo físico (RICKLEFS, 2011).

A abordagem ecossistêmica da ecologia e seu entendimento da natureza como sistemas autorregulados, integrados e em equilíbrio, foi a que teve a mais forte

ressonância no pensamento ambientalista nas últimas décadas. A ideia de um sistema no qual interagem organismos e fatores ambientais, organizado em níveis tróficos, ligado através de fluxo de energia, dominou a ciência durante esse período. Ricklefs (2011) aponta o trabalho de Odum de 1953- Fundamentos de Ecologia- como de essencial importância para a dominância do conceito de ecossistema na ecologia.

Desde quando o homem passou a conviver em comunidades, ele vem modificando a natureza para atender as suas necessidades transformando as características geográficas como vegetação, solo, ar, água e clima, causando alteração do espaço para a habitação humana. Com isso, é notório que os recursos naturais vêm sendo explorados ao longo dos séculos, fato que ganhou proporção principalmente após a Revolução Industrial. Dados apontados pela FAO, Food and Agriculture Organization (2011), indicam que somente nas duas últimas décadas cerca de 29 milhões de hectares de florestas em todo o planeta foram devastados a fim de suprir as necessidades da sociedade.

Dentro da mesma temática, Mucelin e Bellini (2008) pressupõem que diante do crescimento populacional observado no planeta Terra, alterações ambientais físicas e biológicas no decorrer do tempo têm transformado a paisagem e comprometido os ecossistemas.

A educação e o desenvolvimento humano, ambos aliados à crescente concentração urbana a partir, principalmente, de meados do século XX, definiram uma dicotomia entre a sociedade moderna e a natureza. Por estes e outros motivos são cada vez mais comuns os debates sobre as consequências drásticas do aumento sem precedentes da escala do sistema econômico sobre o capital natural da Terra.

O sistema econômico, considerado com um organismo vivo e complexo, atua intimamente relacionado com o sistema natural (MUELLER, 2007). Como consequência desta relação, extrai recursos naturais e devolve resíduos num processo de absorção de matéria e energia de baixa entropia, e de descarte na forma de rejeitos de alta entropia. Os distúrbios são reconhecidos como características intrínsecas à dinâmica dos sistemas ecológicos. Desse modo é importante que, diante das atuais condições dos sistemas ecológicos, estes devem ser compreendidos no contexto de uma trajetória de mudanças que inclui formas de uso do solo, somadas ao fator clima e aos distúrbios naturais.

Para Fernandez (2004), as alterações ambientais estão relacionadas a inúmeras causas, muitas delas denominadas naturais (queda de árvores, morte de indivíduos, mudanças climáticas, etc.) e outras oriundas de intervenções antropológicas, consideradas não naturais.

Os autores falam, portanto, de uma contingência histórica que reflete os padrões acumulativos de impacto de uma diversidade de processos em várias escalas. O direcionamento dado aos estudos desenvolvidos acerca dos elementos constituintes dos ecossistemas varia entre as ciências com base nas mais variadas técnicas e instrumentações disponíveis.

O geógrafo analisa o meio ambiente e, portanto, os elementos que configuram o espaço, em diversas escalas. Neste contexto, os líquens vêm sendo amplamente utilizados como ferramenta em vários estudos, a mencionar: na ênfase de sua participação na ciclagem de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio, respectivamente (VASCONCELOS, 2009; BARBOSA, 2009); na análise da influência da radiação solar incidente sobre espécies liquênicas comprovando que ela promove alterações na produção de seus fenóis (SILVA, 2006; SILVA *et al.*, 2010; SILVA, 2011); na quantificação de elementos contaminantes expelidos por fábricas, o que enfatiza a ação antrópica neste processo prejudicial a estes organismos (MOTA-FILHO *et al.*, 2007); na detecção de poluentes atmosféricos *in door* prejudiciais à saúde humana como o formaldeído (CRUZ *et al.*, 2008; SILVA, 2013), entre outras contribuições.

É notável que estes organismos desempenhem um papel relevante na natureza recobrando cerca de 8% da superfície terrestre, o que influencia significativamente o crescimento e o desenvolvimento de plantas e animais com os quais divide o mesmo ambiente (BRODO *et al.*, 2001).

Pelas considerações anteriormente descritas é sempre cabível o desenvolvimento de pesquisas que discutam as funcionalidades destes seres vivos frente às novas concepções geográficas e realidades ambientais existentes.

3.2 PEDOLOGIA E GÊNESE DOS SOLOS

3.2.1 Pedologia e solo

Em linhas gerais, a Pedologia é a ciência que trata do estudo dos solos e estes foram definidos como um agregado de muitos processos físicos, químicos e biológicos,

todos eles contribuintes potenciais do desenvolvimento de quaisquer solos, diferindo suas influências conforme os ambientes (BUNTING, 1971).

Esta ciência surgiu com base nas considerações do russo Dokuchaev, na segunda metade do século XIX, subordinando a origem do solo à ação do relevo, junto aos demais fatores de formação, que Jenny (1941) representou na seguinte equação matemática: Solo = f (material de origem, relevo, clima, organismos, tempo).

O crescente interesse científico despertado pelo estudo sistematizado do solo propiciou uma diversificação dos distintos campos de atuação: fertilidade, adubação e nutrição vegetal, técnicas agrícolas conservacionistas e outros, ficando a denominação pedologia reservada ao campo da gênese, classificação e cartografia dos solos (ESPÍNDOLA, 2010).

Ainda neste contexto, Dokuchaev considerou o solo originário de uma rocha-mãe (ou material de origem) situada em determinada posição do relevo, sujeita à ação do clima e dos organismos ao longo do tempo.

No que se refere à ciência dos solos brasileira, cientistas sociais com uma visão ecológica, como Gilberto Freyre (na obra *Nordeste*, em 1937), já tratavam de investigar as relações vitais solo-homem-água-vida, estabelecendo as bases da Ecologia Humana brasileira já apresentando uma visão integradora e, portanto, sistêmica (SCHAEFER *et al.*, 2003).

3.2.2 Conceito e degradação pela ação antrópica

O solo é uma camada delgada de material não consolidado que cobre a superfície da crosta terrestre sendo constituído de diversas proporções, por matéria mineral e matéria orgânica, que interagem entre si.

Verdade (1996) considerou que os conceitos de solo são quase tão variados quanto às atividades humanas que nele se desenvolvem, onde cada indivíduo tem a sua concepção em função de seus interesses ou funções.

Drew (2002, *apud* BARBOSA, 2009) afirma que os solos vivem em equilíbrio dinâmico com os fatores que determinam as suas características como o clima, os materiais de origem, a topografia, a biota e o tempo. Considera, ainda, que o ser humano deve ser adicionado aos fatores de formação do solo, pois ele assume, pelo menos ao nível local, maior significado que todos os demais fatores naturais em conjunto.

Em linhas gerais, abarcando os conceitos ora tratados, o solo será abordado neste trabalho como manto de intemperismo da crosta terrestre ligado a uma organização das paisagens capaz de sustentar uma fauna e flora que viabilizam a existência dos seres humanos ao longo da evolução do planeta.

Sobre este assunto Hunt (1972 *apud* ESPINDOLA, 2010, p. 27) afirma que:

[...] estabeleceu uma cronologia para o aparecimento dos solos no planeta, tendo-se referido a *protossolos*, associados à ocorrência de intemperismo, ou seja, com o aparecimento da água na forma líquida. Ressaltou, porém, que, com o surgimento dos organismos (os mais primitivos há 3 bilhões de anos), se tornou possível o intemperismo bioquímico; a complexação dos seres conduziu às formas fotossintetizadoras e fixadoras de nitrogênio (2 bilhões de anos), criando uma biosfera ainda primitiva, já com células capazes de uma reprodução sexuada, viabilizando a origem de *solos primitivos* (1 bilhão de anos), ainda na era Proterozóica (pré-Cambriano).

Para Vilenski (1937), a formação do solo começa no momento em que organismos se instalam sobre rochas, desenvolvendo-se aí um processo biológico.

À medida que as rochas sofrem degradação e suas partículas sólidas são enriquecidas com o material orgânico da parte aérea vegetal, com ações de raízes [...] como fonte energética para uma intensa atividade biológica, permite-se a formação do corpo denominado solo (PRIMAVESI, 1998).

A preocupação com o solo, por parte de pesquisadores de áreas variadas e pontos de vista diversificados, já ocorre desde o início da humanidade. Desde o princípio do Neolítico, o homem mostrou interesse pelo solo, pelo fato deste propiciar suporte e nutrição.

Quase sempre as grandes civilizações dispuseram de bons solos como uma de suas principais fontes naturais de produção. As antigas dinastias do Egito existiram graças à capacidade de produção de alimentos nos solos férteis do vale do rio Nilo. Na Mesopotâmia os rios Tigre e Eufrates contribuíram para o desenvolvimento das primeiras civilizações por volta do VI milênio a.C. como os sumérios, assírios e caldeus, entre outras. Os rios Indo, Ganges, Iang-Tse-Kiang e Huang Ho, na Índia e na China, também possibilitaram a formação de civilizações assegurando suprimento de alimentos.

Atualmente, o solo é utilizado com distintas finalidades sendo de suma importância para o desenvolvimento de organismos vivos, embora se constate que de

forma crescente este recurso vem sendo ameaçado pelas ações indevidas do Homem, ocasionando prejuízo para a própria humanidade. Sendo assim, são diretamente afetados por estas ações, com diferentes graus de impacto conforme o tipo e o tempo desta ocupação.

Portanto, não obstante a enorme importância do solo, ele é, por natureza, um meio bastante vulnerável às agressões externas. Fato disto é que há bastante tempo destaca-se o problema da erosão, que tem condicionado fortemente a perda irreversível de muitas toneladas de solo por ano. Além deste problema, cada vez mais, outras formas de degradação, como a compactação, a salinização, a acidificação e a contaminação por compostos orgânicos e elementos químicos vestigiais, assumem importância significativa.

Assim, o uso sustentável dos recursos naturais tem se constituído em tema de crescente relevância, dentro e fora da área acadêmica, em razão do aumento das atividades antrópicas. As atitudes comportamentais do homem, desde que ele se tornou parte influente dos sistemas, têm uma tendência em sentido contrário à manutenção do equilíbrio ambiental.

As alterações decorrentes da atividade humana são normalmente mais rápidas e consideradas em sua maioria severas, intensificando o processo de formação e desenvolvimento natural do solo, cujo ritmo é considerado relativamente lento. Sob tal afirmação Evans *et al.* (2000) destacam que esta ação pode se desenvolver em porções superficiais dos solos em poucas décadas, quando, por exemplo, é acrescentada matéria orgânica na superfície ou inicia-se a agricultura sobre ele com diferentes horizontes, leva milhares ou dezenas de milhares de anos para se formar.

Dados resultantes de um relatório publicado em 2011 pela FAO apontam que “a degradação generalizada e o aprofundamento da escassez dos recursos do solo e da água colocaram em risco vários sistemas essenciais de produção alimentar no mundo”. A pesquisa forneceu, pela primeira vez, uma avaliação global do estado dos recursos dos solos do planeta: 25% estão degradados. Segundo o documento, a degradação e a escassez dos solos [...] impõem um novo desafio à tarefa de alimentar uma população mundial que deve chegar a 9 bilhões de pessoas em 2050.

Desta forma, sendo o solo um recurso natural não renovável (EVANS *et al.*, 2000) é necessária uma consciência da população quanto ao seu uso uma vez que também é essencial à sobrevivência de vários organismos, como os líquens.

Portanto, diante do atual quadro que se encontra a população mundial face ao crescimento populacional, uma exploração sustentável do solo se faz urgente e depende do conhecimento de sua natureza e da compreensão de sua gênese.

Com base no proposto, pretende-se com esta tese contribuir com um aprofundamento referente ao intemperismo biogeoquímico sobre rochas por parte dos líquens, uma vez que eles propiciam a pedogênese sobre rochas como também a formação e manutenção de solos.

3.2.3 Pedogênese

Segundo Gaucher (1971 *apud* BIGARELLA, 1999), em sentido amplo, o termo pedogênese abrange todos os processos de desenvolvimento do solo, caracterizado com um sistema natural aberto, o qual representa um meio em constante evolução, consequente de fenômenos de decomposição, migração e acumulação de substâncias de natureza diversa. Para Retallack (1990), a pedogênese refere-se ao conjunto de processos de formação de solos em estreita interação com a biosfera e a atmosfera.

Na formação do solo, são vários os fatores que agem e imprimem seu caráter, a citar: clima, rocha, vegetação, relevo e tempo de atuação de todos estes elementos. O clima é o fator considerado mais determinante uma vez que uma mesma rocha submetida a diferentes condições climáticas poderá resultar em solos com características diferentes, ou vice-versa.

Assim, pode-se afirmar que a pedogênese ocorre quando as modificações causadas nas rochas pelo intemperismo, além de serem químicas e mineralógicas, tornam-se, sobretudo estruturais, com importante reorganização e transferência dos minerais formadores do solo, constituindo um manto de alteração.

Sob esta condição desempenham papel fundamental a biota do solo que, ao realizar suas funções vitais, modifica e movimenta grandes quantidades de material, mantendo o solo propício para a instalação de variadas espécies (TEIXEIRA *et al.*, 2009).

Outros organismos de contribuição importante são os líquens, que participam fisicamente através da penetração de suas rizinas nos planos de clivagem dos minerais formadores das rochas e através da percolação de suas substâncias químicas que entram em contato com os minerais rochosos, realizando a quelação, ou em outras palavras, promove a captura dos íons das rochas decompondo-as quimicamente.

3.3 MINERAIS, ROCHAS E AGENTES DA METEORIZAÇÃO

3.3.1 Minerais

Todos os processos geológicos são de certa maneira dependentes das propriedades dos minerais e rochas. Erupções vulcânicas, movimentos tectônicos, os efeitos das ações de erosão e alteração, e mesmo as vibrações sísmicas, envolvem sempre determinadas características dos minerais e rochas.

Todas as substâncias conhecidas são formadas por partículas elementares, denominadas de átomos. Eles ocorrem na natureza sob a forma isolada ou combinada e, a essa ocorrência natural dos átomos na crosta terrestre, é que se denomina minerais. Estes, por sua vez, formam-se pelos processos de cristalização, os quais se caracterizam pelo crescimento de um corpo sólido a partir de um gás ou líquido cujos átomos constituintes agrupam-se segundo proporções químicas. Desta forma, acham-se largamente disseminados nas rochas, mas poucas vezes formam concentrações passíveis de extração em condições econômicas.

Teixeira *et al.* (2009, p. 28) definem minerais como sendo “elementos ou compostos químicos com composição definida dentro de certos limites, cristalizados e formado naturalmente por meio de processos geológicos inorgânicos, na Terra ou em corpos extraterrestres”. Para Leinz e Amaral (2001, p. 33) mineral corresponde a um elemento ou um composto químico [...] resultante de processos inorgânicos, de composição química geralmente definida e encontrado naturalmente na crosta terrestre.

Os recursos minerais são bens esgotáveis que não podem ser reproduzidos, regenerados ou reutilizados a uma escala que possa sustentar a sua taxa de consumo. Esses recursos existem muitas vezes em quantidades fixas, ou são consumidos mais rapidamente do que a natureza pode produzi-los. A utilização de minerais transforma riqueza potencial em utilidades para o bem-estar da coletividade. Por outro lado, pelo fato de não serem reprodutíveis como já mencionado, eles vão se tornando escassos cada vez mais, à medida que se desenvolve a exploração e a atividade industrial.

3.3.2 Rochas

A crosta terrestre é constituída de rochas, sendo estas definidas como “produtos consolidados, resultantes da união natural de minerais” (TEIXEIRA *et al.*, 2009, p. 37) ou ainda, “agregados naturais de um ou mais minerais [...] incluindo vidro vulcânico e matéria orgânica” (LEINZ; AMARAL, 2001, p. 33).

Para Hubp (1989 *apud* JATOBÁ; LINS 2003), rocha pode ser definida como “um agregado mineral de uma composição e estruturas variadas que se forma em consequência de processos geológicos, encontrando-se como um corpo independente constituinte da crosta terrestre”. Na maioria das vezes, as rochas são nitidamente individualizadas, uma vez que os minerais se agregam obedecendo a leis físicas, químicas ou físico-químicas, dependendo das condições em que se forma esta ou aquela rocha. Ao aflorarem na superfície terrestre as rochas são controladas por fatores responsáveis por alterações mineralógicas e intensidade do intemperismo ao longo do tempo: clima, relevo, fauna e flora, rocha parental e tempo.

De acordo com a sua origem, elas se formam por diferentes processos, sendo denominadas de sedimentares, metamórficas e ígneas (magmáticas). Ao longo do seu ciclo de transformações, o conjunto de fenômenos que ocorrem sob a influência dos agentes externos constitui o ciclo exógeno de transformações, através do qual se formam as rochas sedimentares.

Sob a mesma premissa Popp (1999) afirma que ao aflorarem na superfície terrestre as rochas sofrem inicialmente ação dos agentes de intemperismo transformando-as posteriormente em sedimentos e solo. Na agregação constituinte das rochas devem-se considerar os minerais essenciais e os minerais acessórios, uma vez que suas proporções determinam o nome dado à rocha (TEIXEIRA *et al.*, 2009).

Sobre a constituição percentual proporcional aproximada das rochas magmáticas (mais as metamórficas) e sedimentares na constituição da crosta terrestre, diversos estudiosos chegaram aos seguintes resultados (Tabela 1):

Tabela 1: Percentual das rochas magmáticas que compõem a crosta terrestre

Rochas Magmáticas	%
Sedimentos	6,2
Granodioritos, granitos e gnaisses	38,3
Andesito	0,1
Diorito	9,5
Basaltos	45,8

Fonte: Leinz e Amaral (1998).

Ainda segundo os mesmos autores, as rochas de origem magmáticas (podendo ter sido transformadas em metamórficas) constituem \pm 95% do volume total da crosta, mas ocupam apenas 25% da sua superfície, enquanto que as rochas sedimentares mais as metassedimentares contribuem apenas com 5% do volume, mas cobrem 75% da superfície da crosta.

Os recursos minerais são explorados com várias finalidades ou aproveitamentos e sua exploração por parte do homem ocorrem desde épocas pretéritas, registradas na História Antiga, cuja escala de tempo ficaram caracterizadas com os nomes dos minerais mais relevantes na história humana, por terem contribuído para o desenvolvimento da civilização. Como exemplo, pode-se mencionar: a Idade do Bronze, a Idade do Ferro, a idade da Pedra, entre outros.

Vale ressaltar que ao longo dos anos a ação humana vem interferindo nestes valores de forma cada vez mais intensa, principalmente entre as sociedades desenvolvidas. Uma das causas para um aumento desta dimensão tem ocorrido através da incorporação de técnicas modernas, que permitem descobrir, obter e transformar bens minerais em bens manufaturados tornando a vida mais confortável.

Entre as consequências ocasionadas pela retirada massiva de recursos minerais, particularmente as rochas, as principais delas referem-se à degradação da paisagem, ruídos e vibração, poeira, poluição das águas e tráfego de veículos (NETO, 2006).

Sob tais colocações, é importante considerar que tanto as rochas quanto os minerais possuem um ciclo e neste processo levam até bilhões de anos para se formarem. Desta forma, devem ser extraídos de maneira racional uma vez que ocorrem em quantidade não renovável e, portanto, finita. Assim, é fato que os processos de formação dos recursos minerais são incompatíveis com a escala de tempo do homem.

Os seres vivos dependem dos materiais disponíveis na superfície terrestre, sendo estes resultados do processo de interação das rochas com a atmosfera, a hidrosfera e a biosfera. Os produtos do intemperismo também constituem a base de importantes atividades humanas, relacionadas, por exemplo, ao cultivo do solo através da agricultura e ao aproveitamento dos depósitos minerais na construção civil e na indústria. Os agregados para a construção civil são obtidos de materiais rochosos variados, consolidados ou granulares, fragmentados naturalmente ou por processo industrial. Podem ser oriundos de rochas sedimentares como arenitos e siltitos, entre outras;

metamórficas como os quartzitos, calcários e gnaisses; ígneas como o granito, sienitos, basaltos e diabásios.

Estes materiais são usados para melhoria da infraestrutura urbana, industrial e malha viária de maneira a atender a crescente demanda por espaços urbanizados, somados à degradação que estes recursos vêm sendo submetidos.

Não se faz necessário nesta pesquisa um aprofundamento versando sobre a geologia econômica, porém faz-se pertinente informar que o mercado consumidor básico é constituído pelas obras de construção civil e pavimentação, as quais contribuem para as mudanças estruturais no espaço geográfico. Pois, como consequência destas atividades, grandes volumes de bens minerais estão sendo rapidamente extraídos de seus depósitos, o que pode levar à escassez ou mesmo à exaustão dos mesmos.

Assim, notadamente no ecossistema, não somente o solo como também as rochas sofrem influência do intemperismo ocasionado pelos agentes atmosféricos e biológicos (RAVEN *et al.*, 2001), devendo ser utilizados de forma equilibrada pelos seres humanos, para que não venham faltar às próximas gerações.

3.3.2.1 Rochas e agentes do intemperismo

O termo intemperismo, ou meteorização (POPP, 1999), refere-se à alteração física e química do material rochoso próximo à superfície terrestre. É considerado, portanto, um processo prévio de denudação preparando a rocha para o desgaste erosivo, modificando-a física e quimicamente. Araújo *et al.* (2005) conceituam o intemperismo como “uma resposta dos materiais da terra a mudanças do ambiente, como exemplo: o soerguimento e erosão de rochas expostas à superfície”. Em função dos mecanismos predominantes de atuação, são normalmente classificados como intemperismo físico (desagregação) e químico (decomposição).

Cabe aqui um parêntese para mencionar que a ação dos organismos vivos ou da matéria orgânica proveniente da sua decomposição, é denominada neste caso como intemperismo físico-biológico, químico-biológico, ou ainda, biogeofísico e biogeoquímico, respectivamente (BIGARELLA, 2007).

O resultado final desses processos é o regolito, sendo este todo o material inconsolidado, que não foi erodido nem transportado, derivado da alteração da rocha pela ação de processos físicos, químicos e biológicos na superfície da Terra. É na parte

superior do regolito que se estabelece o solo propriamente dito e neste processo atuam, entre outros, os seguintes fatores: a ação da água, do oxigênio, das amplitudes térmicas, do gelo, o ácido carbônico e dos organismos vivos. Com isto, pode-se afirmar que a base das atividades deterioração em rochas sobrejacentes está no deslocamento de certos minerais rochosos, onde tais alterações proporcionam a estrutura básica do solo.

Ricklefs (2011) reporta que ações como congelamento e descongelamento da água entre as fendas das rochas promovem seu intemperismo físico, proporcionado pela maior exposição de área superficial à ação do intemperismo químico. Dissolução pelo contato com a água, dos minerais solúveis rochosos merecem menção como o cloreto de sódio (NaCl), o sulfato de cálcio (CaSO₄), e óxidos a exemplo do titânio, alumínio, ferro e silício.

Em suma, pode-se afirmar que o intemperismo encerra o conjunto de processos operantes na superfície terrestre que causam a desagregação e/ou a decomposição da superfície das rochas. É em essência uma adaptação dos minerais rochosos às condições superficiais, bastante diferentes daquelas em que elas se formaram.

3.3.2.2 A temperatura na velocidade do intemperismo

A maioria das rochas é composta por vários minerais com diferentes coeficientes de dilatação.

Tomando como base o conhecimento de que todos os corpos sofrem uma alteração de volume causada pela temperatura, o mesmo é observado de forma diferenciada entre os minerais constituintes das rochas. Consiste em dizer que os minerais dilatam-se e contraem-se em proporções diferenciadas entre si, a depender da sua composição e, entre vários fatores, da variação térmica.

Além de estarem sujeitos à ação dos fatores físicos da atmosfera, os blocos rochosos também sofrem atuação dos elementos químicos cuja velocidade de suas reações aumenta rapidamente com a elevação da temperatura; em regra, a velocidade de uma reação, nas proximidades da temperatura ambiente, duplica ou triplica com a elevação de 10°C.

Segundo Bigarella (1985), a alteração da rocha está intimamente ligada aos fatores precipitação e, significativamente à temperatura, e difere conforme o tipo de ambiente considerado: úmido, semiárido, árido, tropical, temperado ou glacial.

De acordo com Teixeira (2009), a temperatura desempenha um papel duplo, condicionado a ação da água, uma vez que acelera as reações químicas, aumenta a evaporação, diminuindo a quantidade de água disponível para a lixiviação dos produtos solúveis.

Pela ação do sol, as rochas são aquecidas 1,5 a 2,5 vezes mais que a atmosfera, apresentando temperaturas acima de 60°C. À noite elas passam a ter temperaturas da ordem de 20°C. Em algumas regiões, pode chegar até 10°C e em outras, até de 0°C. Assim, a variação produzida pela insolação durante o dia e o resfriamento durante a noite pode ser bastante grande. Com o tempo, os minerais são desagregados e reduzidos a pequenos fragmentos (LEINZ; AMARAL, 1998).

No meio ambiente, as ações de meteorização mais relevantes são observadas quanto maiores forem os índices de precipitação e temperatura associados. Tais configurações são representadas através dos tipos diferentes de solos que vêm a se desenvolver em determinadas condições físico-ambientais, mesmo que a rocha originária de todos eles tenha apresentado características mineralógicas idênticas entre si no início do processo de alteração.

Muitos fatores influenciam na velocidade de uma determinada reação, entre eles: a concentração, a presença de catalisadores, a extensão da superfície de contato entre os reagentes e suas temperaturas. Dentre os fatores preponderantes para o intemperismo, o clima tem papel de destaque, pois determina a intensidade de temperatura e a distribuição sazonal das chuvas, fundamentais porque é a água o principal agente transportador dos produtos intempéricos. Por sua vez, as variações de temperatura pressupõem que quanto maior a disponibilidade de água e quanto mais frequente for sua renovação, mais completas serão as reações químicas do intemperismo. Isso explica por que o intemperismo é mais intenso nos trópicos (BIGARELLA, 2007), promovendo alteração generalizada dos minerais primários, transformando-os em produtos secundários recém-formados.

O clima condiciona as características do solo formado da rocha matriz de distintas composições mineralógicas, variando de região para região. O intemperismo físico predomina em áreas onde a temperatura é elevada e pluviosidade baixa. Já o intemperismo químico ocorre quando o equilíbrio do conjunto de átomos que constitui o mineral é rompido através de reações químicas, e predomina em regiões de temperatura

e pluviosidade elevadas (ZARAUZA *et al.*, 1977; TEIXEIRA *et al.*, 2001 *apud* LIMA *et al.*, 2007).

Lima *et al.* (2007), ao analisarem dois solos de Pernambuco, provenientes de rochas com composições mineralógicas muito semelhantes (granito e *gnaisse*). Os solos investigados foram o Argissolo Vermelho-Amarelo (Zona da Mata) e Neossolo Litólico (Agreste), cujas análises demonstraram que o clima foi o fator relevante dos processos de intemperismo. Assim, influenciou o caráter dos processos pedogenéticos, proporcionando diferenças no que cerne à evolução dos solos estudados entre diferentes zonas fisiográficas de Pernambuco.

Ao contrário, nos climas mais frios, por exemplo, a taxa de intemperismo é menor do que nos trópicos, pois a alteração ocorre de forma diferencial, afetando apenas os minerais primários menos resistentes.

3.3.3 Intemperismo físico e químico por agentes biológicos

O papel dos seres vivos no processo de desagregação e decomposição das rochas, levando à formação primária de regolito e posteriormente a desenvolvimento de solo, tem sido largamente evidenciado, ganhando cada vez mais espaço no âmbito científico.

A pedogênese envolve basicamente uma reorganização estrutural do material já intemperizado, com grande participação dos organismos e das substâncias por eles geradas. Portanto, estes desempenham de forma direta ou indireta o trabalho muito importante na intemperização das rochas. Neste tipo de intemperismo, embora as interferências sejam predominantemente biogênicas, processos físicos e químicos quase sempre estão presentes em líquens, musgos e gramíneas.

Para Barros (1996 p. 329), “*não se pode continuar estudando a alteração das rochas e a pedogênese sem levar em consideração, ou, até mesmo sem investigar o papel dos agentes biológicos [...]*”.

Fisicamente reporta-se que este processo de degradação normalmente provém da pressão do crescimento das raízes vegetais (LEINZ; AMARAL, 1998), ou das rizinas líquênicas que provocam desagregação das rochas, através da penetração destas estruturas orgânicas por entre suas fendas.

Os ácidos produzidos em torno das raízes de plantas vivas e pela decomposição bacteriana de plantas interagem com minerais da rocha aumentando a alteração química dos minerais (FORMOSO, 2006).

Referindo-se a solos, Fregonesi *et al.* (2001 *apud* ESPÍNDOLA, 2008) constatarem importante papel desempenhado pela macrofauna de invertebrados na formação e estabilização de agregados, pela instalação de uma rede de fissuras estruturais e regeneração de organizações estruturais compactas.

Com o avanço das técnicas analíticas e instrumentais tem se tornado crescente os trabalhos que abordam o intemperismo biogeoquímico ocasionado por líquens, a exemplo de Adamo e Violante (2002), que utilizou em sua pesquisa micrografias para demonstrar atuação do líquen *Lepraria* com dolomito, através da penetração das rizinas nos planos de clivagem dos minerais.

3.3.4 Rochas ígneas

Estas rochas são também denominadas de magmáticas, por resultarem da solidificação ocasionada pelo resfriamento do magma. Este esfriamento magmático gera uma série de fenômenos de mais alta complexidade, porque nele existe uma infinidade de minerais em estado potencial e com características diversificadas.

Grande parte da maioria dos magmas consiste num líquido quente, ou numa mistura fundida, cuja presença se deve ao fato de que a temperatura do magma encontra-se acima dos pontos de fusão dos seus materiais constituintes.

Baseada na sua localização e processo de formação, esses tipos de rochas se subdividem em intrusivas e extrusivas ou efusivas. As extrusivas (vulcânicas) têm origem mediante o resfriamento rápido do magma terrestre em áreas superficiais da crosta. Exemplos são o andesito, traquito, diabásio e basalto.

O pegmatito, o sienito e o granito são rochas consideradas intrusivas porque se formam em áreas profundas, a partir do resfriamento lento do material magmático. Segundo Teixeira *et al.* (2009), o basalto e o granito, de formação extrusiva e intrusiva respectivamente, são as rochas ígneas mais abundantes na crosta terrestre. Em consequência dos seus processos de formação, as rochas magmáticas exibem as seguintes propriedades gerais:

- São rochas de alta dureza e compactas;
- Ausência de estratificação;

- Apresentam minerais típicos como cromita, leucita, trimidita, etc.;
- Total ausência de matéria orgânica, pois sua alta temperatura contribui para a volatilização de qualquer substância orgânica;
- Geralmente possuem alto teor de feldspatos;
- Ausência de óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio e de minerais do grupo das argilas;
- Matéria vítrea pode fazer parte da sua composição, ocorrendo apenas nas extrusivas e chegando, em alguns casos, a constituir toda a rocha, como na obsidiana.

Quimicamente são rochas consideradas complexas, embora haja predomínio de sílica (SiO_2). Como consequência, são divididas em ácidas (leucocráticas- 65% ou mais de SiO_2), básicas ($\text{SiO}_2 < 52\%$) e intermediárias (SiO_2 de 65% a 52%). No que se refere às texturas, são identificadas através de dois tipos, a mencionar: fanerítica (cristais grandes visíveis a olho nu) e afanítica (cristais pequenos, visíveis ao microscópio).

3.3.4.1 Granito

Considerada como uma das rochas mais comuns na crosta da terra, o granito é predominantemente constituído de quartzo, feldspato alcalino e mica, podendo ter como componentes acessórios, biotita, anfibólios, granada, turmalina, zircão, etc.

É classificado como rocha ígnea intrusiva fanerítica granítica, referindo-se este último termo às rochas que possuem o quartzo e os feldspatos como minerais essenciais e normalmente a biotita como mineral essencial. Devido à sua considerável resistência às intempéries, beleza, entre outros atributos, o granito é comumente utilizado na fabricação de brita, paralelepípedos, placas para revestimento, pisos e na decoração.

Ocorrências de rochas graníticas são frequentes no embasamento cristalino brasileiro associado principalmente aos gnaisses (CASTRO, 1981). Pela sua disponibilidade no ambiente, economicamente é uma rocha que tem sido cada vez mais explorada, o que tem contribuído para sua degradação ao longo tempo.

Atualmente 55% da produção mundial dizem respeito às rochas carbonáticas (mármore), enquanto as rochas silicificadas, sobretudo os granitos, elevaram sua participação de 15% na década de 50, para atuais 40%.

A produção mundial no que cerne às rochas ornamentais e de revestimento em 2006 atingiu 92,75 milhões de toneladas, registrando um acréscimo de 14,15% em

relação a 2004 (MONTANI, 2007). Segundo o mesmo autor, as rochas carbonáticas representaram 57,5% da produção do período, seguida pelas rochas silicatadas 37,5% e ardósias com 5%.

No Brasil a exportação de granitos perfaz cerca de 60% da produção brasileira, enquanto 20% são relativos a mármore e 20% referem-se aos demais tipos. Neste país, maior parte do granito é economicamente utilizada pelo setor da construção civil, através da britagem, onde cerca de 85% da brita produzida vem de granito/gnaiss, 10% de calcário/dolomito e 5% de basalto/diabásio (SILVA, 2005).

Na região Sudeste do Brasil, aparecem interessantes feições de relevo evoluídas em terrenos graníticos, conhecidas como pães-de-açúcar. No Rio de Janeiro, estas formações são economicamente atrativas, gerando fontes de renda através do setor turístico.

A região do nordeste do Amazonas hospeda maciços graníticos paleoproterozóicos com características ornamentais, os quais têm sido extraídos apenas para a produção de brita (MAAS; SOUZA, 2009).

Segundo apontam dados registrados pelo IBGE (2008), a região Nordeste do Brasil possui ainda jazidas de granito, pedras preciosas e semipreciosas. Municípios pernambucanos também merecem menção como o de Bom Jardim, Pedra, Sertânia e Taquaritinga do Norte.

Apesar de uma exploração ao granito que já vem de anos, o problema considerado mais notório ocasionado, por exemplo, pela britagem para fins comerciais, é o paisagístico, principalmente por estarem as pedreiras situadas próximas a centros urbanos. Porém, é pertinente lembrar que agregados às rochas e nas suas proximidades vários seres vivos são dependentes destes elementos para sua sobrevivência, a exemplo de líquens saxícolas (LEGAZ *et al.*, 2006), bromeliáceas, entre outros.

Ainda sobre este assunto, Kopezinski (2000) afirma que atividades desta natureza se por um lado trazem ganhos sociais e econômicos, por outro também trazem implicações ambientais graves à área minerada e aos moradores de seu entorno, como por exemplo, promovem degradações no meio físico de escalas pontuais até escalas regionais.

Para Franco (1998), as atividades exploratórias de maciços rochosos tornam as áreas desprovidas de vegetação o que, sem dúvida, interfere na dinâmica dos seres vivos ali existentes. Em complemento, reporta que com a exposição do substrato ocorre

consequentemente a erosão do solo, prejudicando até mesmo as regiões circunvizinhas, além do grande acúmulo dos restos de materiais que são jogados para fora da mina, muitas vezes com alta concentração de elementos tóxicos, causando consequências graves ao meio ambiente.

Apesar de possuírem grande resistência ao intemperismo as rochas graníticas se desintegram com facilidade, principalmente em regiões secas.

Nos ambientes com elevados índices de precipitação e temperatura, o intemperismo químico é intenso sobre estas rochas, favorecendo a formação de um regolito muito espesso e permeável, que permite a fácil percolação da água (JATOBÁ; LINS, 2003).

3.3.4.1.1 *Granito do Cabo de Santo Agostinho (Granito do Cabo)*

O Granito do Cabo foi classificado como de formação subvulcânica por Amaral e Menor (1979). Esta denominação é utilizada para situações em que o magma se cristaliza no interior da crosta, próximo à superfície, mas com resfriamento um pouco mais lento que o das rochas vulcânicas, podendo formar cristais de tamanho pequeno (~1 mm), visíveis a olho nu. Encontra-se na porção sul do Estado de Pernambuco, estando inserido na Província Magmática do Cabo (PMC) e se distribui ao longo da bacia sedimentar de Pernambuco.

Os primeiros trabalhos relacionados à PMC são atribuídos a John Casper Branner, que, no final do século XIX (janeiro de 1876 e julho de 1899), visitou por duas vezes o litoral sul de Pernambuco. Em 1902, este autor publicou o trabalho intitulado “*The Geology of the Northeast Coast of Brazil*” no Boletim da Sociedade Geológica da América. Seu conteúdo demonstrou em detalhes os traquitos das praias de Itapoama e Pedras Pretas, o Granito do Cabo de Santo Agostinho e os riolitos da Ilha de Santo Aleixo. De acordo com Long *et al.*, (1986) e Sial *et al.* (1987), o magmatismo observado no Cabo de Santo Agostinho é observado através da ocorrência de diques, derrames, soleiras, Plugs ou corpos semicirculares que têm cerca de 4 km² e cota máxima de 60 m. Vale mencionar que o Granito do Cabo forma um promontório entre as vilas de Gaibú e Suape.

Este granito está afetado por fraturas e falhas com *trend* NW subvertical e com rejeito direcional dextrogiro ou oblíquo. Ele corresponde a um corpo ígneo de granulação fina a média, leucocrático, de composição álcali-feldspato granito. Em

campo, é possível observar duas variedades texturais, um granito e um micro granito. Seus planos são marcados por expressiva alteração hidrotermal do granito, o que sugere sua impressão em um corpo ainda em resfriamento, com fluidos no sistema.

A partir de análises geoquímicas, Sial e Borba (1979) admitiram duas hipóteses para a formação do mesmo. Uma seria a partir de um líquido granítico pobre em H₂O e enriquecido em álcalis, gerado na crosta inferior ou média, e a outra como produto de diferenciação de um magma basáltico.

Anos depois, Sial *et al.* (1987) concluíram que o Granito do Cabo teria sido gerado a partir de um magma granítico (ou quartzo-sienítico) rico em álcalis e pobre em H₂O, formado por fusão parcial da crosta continental inferior ou média, em decorrência de repetidas injeções de magma basáltico na base dessa crosta.

Vale ressaltar que geologicamente, segundo Nascimento e Souza (2005 *apud* SCHOBENHAUS, 2005), o município do Cabo de Santo Agostinho representa a única região onde afloram rochas graníticas de idade Cretácea em todo o Brasil, datando de 102±1 Ma. Seu magnetismo é contemporâneo à quebra de Gondwana e anterior à formação da Bacia Sedimentar. Da mesma forma, Nascimento *et al.* (2003) também fazem menção a estas características peculiares do granito do Cabo.

Os mesmos autores se referem a esta região como geologicamente resultante de importante vulcanismo sendo, portanto, a região que antecede a Bacia Sedimentar de Pernambuco, palco de intensas atividades vulcânicas, o que levou à formação da Província Magmática do Cabo.

3.3.4.2 Basalto

Denominado com rocha ígnea extrusiva, básica, devido seu teor de sílica (SiO₂), é considerado de grande abundância no planeta, formando derrames extensos.

Esta rocha é constituída basicamente por minerais de silício (Si), alumínio (Al) e ferro (Fe), na forma de piroxênios (augita), plagioclásios (labradorita) e magnetita (POTSCH, 1954).

Segundo Jung e Subramanian (1993) e Militký e Kovacic (2002 *apud* SCHIAVON *et al.* 2007), a composição química aproximada do basalto é de 43% a 47% de SiO₂, de 11% a 13% de Al₂O₃, 10% a 12% de CaO e 8% a 10% de MgO, além de outros óxidos que estão presentes em percentuais inferiores a 5%. Sobre a quantidade

de SiO₂ na constituição de basalto, Leinz e Amaral (1998) consideram este quantitativo entre 52% e 45%.

Esta rocha possui textura microcristalina, vítrea ou porfirítica e sua cor é geralmente preta, podendo às vezes ser cinza-escura ou castanha, sendo sempre melanocrática.

Disponível no meio ambiente, o basalto para se tornar fonte de nutrientes deve sofrer processos de intemperismo (STRAATEN, 2002 *apud* SILVA, 2012). Tais processos são complexos na natureza, e dependem principalmente da composição química e mineralógica da rocha, assim como da sua granulometria. É relevante também não somente o tempo de reação entre seus elementos e os compostos ambientais, como também o tempo de submissão aos fatores atmosféricos e fatores do solo, como pH e atividade biológica.

Economicamente é uma rocha empregada e utilizada principalmente na forma de produtos moldados como lajes, tubos, entre outros, em aplicações que requerem alta resistência à abrasão, a altas temperaturas e ambientes químicos drásticos (SCHIAVON *et al.*, 2007).

3.4 LIQUENS

3.4.1 Conceito e características gerais

O termo “líquen” foi introduzido pela primeira vez na literatura grega em 300 a.C, para descrever o crescimento excessivo de córtex de oliveiras (HAWKSWORTH; HILL, 1984). A sua ocorrência, segundo Taylor *et al.* (1995), data de aproximadamente 400 milhões de anos (Devoniano).

Os líquens resultam da associação simbiótica entre um fungo e uma alga e como resultado observa-se a formação do talo. De maneira geral, consiste em dizer que o líquen não é uma entidade isolada, mas sim, composto por um fungo e uma alga, a qual produz alimento através da fotossíntese.

A partir de 1950, o Código Internacional de Nomenclatura Botânica (CINB) passou a declarar que o nome atribuído a um líquen deve ser entendido como aplicado ao seu fungo, tendo o fotobionte taxonomia particular dentro de seu próprio grupo (ALEXOPOULOS *et al.*, 1996; MARCELLI, 2006).

Uma definição aceita pelos membros da Associação Internacional de Liquenologia é “uma associação de um fungo e um simbionte fotossintético resultado

de uma união estável apresentando uma estrutura específica”. Assim, como consequência da simbiose, tem-se a formação do talo liquênico.

Margulis e Schwartz (2001 *apud* SILVA, 2011) posicionam estes organismos em um sistema baseado na evolução celular classificando-os no reino Fungi, praticamente isolados e filogeneticamente situados acima dos fungos superiores Zygo, Asco e Basidiomycota, sendo classificados como Mycophycophyta (Myco=fungo, Phyco=alga e Phyta=planta).

Hale-Jr (1983) considera que a relação morfológica e fisiológica entre fungo (micobionte) e alga (fotobionte) em simbiose é de natureza variada e, que a forma de contato pode diferir com diferentes condições ecológicas.

A maioria dos fungos que contribui para a formação de líquens é de *Ascomycetos*, perfazendo cerca de 30.000 espécies, das quais aproximadamente a metade, associada a algas, forma líquens (BRODO *et al.*, 2001). Em se tratando do Brasil, Benatti (2008) reporta que o número de espécies pode chegar a 2.850.

Sobre o fotobionte BRODO *et al.* (2001) consideram que existem cerca de 25 gêneros de algas verdes [...] e 12 gêneros de cianobactérias que se associam no líquen como fotobionte.

As algas que compõem a estrutura liquênica fazem parte do reino Protista e, assim como as plantas necessitam realizar a fotossíntese. Já as cianobactérias pertencem ao reino Monera caracterizado por organismos cujas organelas nucleares não são enclausuradas por uma membrana. Por sua vez, os fungos liquenizados são aqueles encontrados quase exclusivamente em associação simbiótica com organismos fotossintetizantes (HAWKSWORTH *et al.*, 1995).

De acordo com Crespo *et al.* (2006), a liquenização é considerada uma estratégia nutricional dos fungos, da mesma forma que o parasitismo ou o saprofitismo. Segundo Marcelli (2006), cerca de 20% das espécies de fungos conhecidas são encontradas na natureza na forma liquenizada. Assim, deve-se considerar que um líquen é um fungo, ainda que se associe de forma permanente a outro organismo (HAWKSWORTH; HILL, 1984 *apud* SILVA, 2009).

Na relação simbiótica entre o fungo e a alga na ocasião da formação do líquen, cabe ao fungo a função de envolver a alga com suas hifas pressionando a parede celular do fotobionte, através de expansão e contração. Desta relação são produzidos metabólitos particulares deste grupo taxonômico, os quais dão condições fisiológicas e

morfológicas para que estes seres consigam se adaptar em diferentes e adversas condições ambientais (CULBERSON *et al.*, 1977).

As substâncias dos líquens são cristalizadas e depositadas na superfície do micobionte, favorecendo a capacidade de adaptação desses organismos aos agentes extrínsecos do ambiente (NASH III, 1996 *apud* SILVA, 2011). Segundo Hale (1983), variações de umidade, luminosidade e temperatura, podem interferir na atividade fisiológica dos líquens, afetando conseqüentemente a síntese de seus metabólitos.

Por ser capaz de absorver elementos dispersos na atmosfera, se desenvolvem em substratos variados como folhas, troncos de árvores, solos, rochas, etc. (NASH III, 2008). O fotobionte produz açúcares e outros carboidratos, uma vez que necessitam realizar a fotossíntese e, no caso de ser uma cianobactéria, fornece também nitrogênio. Porém, participando da simbiose na formação do líquen, o fotobionte é quimicamente afetado pela presença do fungo. Nesta situação a parede celular das células constituintes do fotobionte tornar-se-á relativamente permeável aos carboidratos que ele mesmo produz e estas substâncias serão absorvidas pelo fungo. Vale ressaltar que uma parcela dos carboidratos é utilizada pelo próprio fotobionte para suas necessidades energéticas.

Os benefícios recebidos pelo fotobionte e proporcionados pelo micobionte são menos óbvios, mas pode incluir proteção contra a dessecação, radiação excessiva, manutenção de uma alta pressão parcial de dióxido de carbono (em virtude da atividade respiratória) e, a fixação e provisão de nutrientes minerais retirados do substrato.

3.4.2 Participação dos líquens no ecossistema

A biosfera, além dos fatores abióticos, é constituída também por organismos os quais exercem papéis específicos e, independente das funções que desenvolvem, todos são importantes na constituição e equilíbrio do ecossistema. Assim, face ao importante papel que desempenham na natureza, faz-se pertinente um diálogo sobre a participação dos líquens o meio ambiente.

Por serem capazes de sobreviverem às mais adversas condições ambientais, tais seres vivos podem ser encontrados vastamente em lugares diversos, e sua presença influencia no crescimento e desenvolvimento de plantas e animais.

Os líquens são conhecidos como “seres pioneiros” por terem a peculiar habilidade de colonizar rocha nua sendo, portanto, frequentemente os primeiros seres vivos a se estabelecerem em recentes superfícies expostas. Segundo Brodo *et al.* (2001),

esta habilidade é partilhada com muitos tipos de algas e briófitas, também considerados invasores primários de rochas. Assim, ao colaborar com a formação de um regolito, suas atividades favorecem a instalação de outros organismos e a ocorrência de sucessão ecológica de espécies.

De acordo com Costa-Filho *et al.* (1991), eles servem de abrigo e alimento para pequenos animais, sendo eficientes, por exemplo, no controle do ciclo biológico de insetos. Dentre os grupos taxonômicos sensíveis às condições ambientais, os líquens são tidos como um dos principais, sendo considerados bioindicadores importantes de florestas que estão sob condições naturais de equilíbrio (ULIKZKA; ANGELSTAM, 2000).

Nas florestas temperadas o manejo é um fator que influencia tanto a estrutura da própria floresta, como também determina a qualidade do *habitat* afetando espécies de líquens que aí se desenvolvem (GUSTAFSSON *et al.*, 2004). Sobre esta mesma consideração Caruso *et al.* (2008) afirmam que o manejo significativamente altera a quantidade e qualidade de líquens no ambiente.

Exceto nos trópicos e nas florestas pluviais costeiras, os líquens são considerados os epífitos mais importantes ao se desenvolverem em árvores de florestas e arbustos. Esta situação acontece porque nas áreas mencionadas, diferentemente de regiões tropicais e áreas costeiras com altos índices de precipitação, os líquens não necessitam competir por nutrientes, luminosidade, entre outros fatores. Como resultado, naquelas áreas eles são considerados mais abundantes.

De maneira geral, os líquens que habitam árvores de florestas afetam intensamente os aspectos do *habitat* das florestas, uma vez que absorvem uma quantidade significativa de nutrientes provenientes da água da chuva, sendo capazes ainda de absorver os minerais nela contida.

Espécies como *Ramalina menziesii* (BRODO *et al.*, 2001) encontradas nos vales da Califórnia interceptam quantidades significantes de nutrientes no solo situado embaixo das árvores. Estes líquens podem ainda influenciar, através da absorção da água da chuva, o índice de umidade no ecossistema da floresta.

Parmelia sulcata (Taylor), um dos líquens mais comuns da Europa ocorrendo em árvores e rochas das planícies dos *habitats* situados em grandes altitudes, é largamente utilizado como biomonitor dos estudos de deposição de elementos atmosféricos (HERZIG, 1993; SLOOF, 1995).

Quantitativos de manganês foram analisados por Hauck e Paul (2005) em espécies liquênicas e o trabalho comprovou que este elemento era crucial para limitar tanto a diversidade liquênica quanto a saúde das florestas de coníferas dos Estados Unidos e da Alemanha.

Autores como Bell e Treshow (2002) enfatizam que o clima influencia no direcionamento dos fluxos dos elementos e na deposição de poluentes e como consequência repercutem na fisiologia e sensibilidade dos seres vivos, particularmente das plantas, a poluentes.

Assim, na natureza, além das plantas, muitas espécies de organismos, como os líquens, são capazes de acumular elementos, como poluentes que são emitidos constantemente, a exemplo de metais pesados, e são usados para medir a quantidade destes em determinados ecossistemas.

Desta maneira, de forma enfática a literatura refere-se amplamente à participação liquênica na ciclagem biogeoquímica global de elementos traços e poluentes do meio ambiente (NASH, 1995; BEEBY, 2001; MOTA-FILHO *et al.*, 2007; PURVIS *et al.*, 2007).

Os fungos liquenizados vivem sobre árvores, solos ou rochas mantendo um estreito relacionamento com a atmosfera, da qual absorve todos os nutrientes juntamente com a água. Sobremaneira, sua participação no que cerne à ciclagem biogeoquímica se estende também à incorporação de elementos ao seu metabolismo, como o nitrogênio, sendo este favorável à sua sobrevivência (VASCONCELOS, 2013; BARBOSA, 2009).

Líquens que contêm uma alga verde sintetizam urease como uma resposta à adição de ureia exógena (LEGAZ e BROWN, 1983). Neste caso, a hidrólise de ureia produz dióxido de carbono que é usado para sintetizar fenóis como menciona Blanco *et al.* (1984 *apud* LEGAZ *et al.* 2006).

Condição que também merece menção é que as regiões nas quais os líquens se desenvolvem têm papel preponderante na produção dos seus metabólitos. Pois segundo Silva (2011), a exposição destes seres vivos a doses variadas de radiação, afeta a produção dos compostos liquênicos, tanto primários, quanto secundários.

Em suma, é notável que a parcela de participação destes organismos, embora ainda não vista significativa entre populares, já é bastante reconhecida pelos cientistas. Desta forma, é necessário e urgente que a população como um todo tenha cada vez mais

acesso a informações desta natureza, a fim de provocar a consciência ambiental visando a conservação da biota líquênica.

3.4.3 Os líquens e a pedogênese

A decomposição de rochas é um fenômeno complexo e natural que contribui para a formação de solos, os quais estão sujeitos a ações de fatores físicos, químicos e biológicos que compõem o planeta Terra (SYERS e ISKANDAR, 1973). Trata-se de um processo lento, porém bastante incidente, geralmente ocorrendo em uma escala de tempo geológico (CLEAR; SEAWARD, 2004). Em ambientes naturais a biodecomposição de rochas por líquens é considerada necessária e, portanto, positiva para a manutenção das dinâmicas ambientais. Em contrapartida, a biodeterioração rochosa por estes organismos, ocorrente em áreas com elevada influência antrópica (monumentos, construções, etc.), são preocupantes uma vez que têm grande significado cultural e histórico.

A relação dos líquens, seja com rochas ou solos em ambientes naturais, está condicionada pela penetração das rizinas nos planos de clivagem dos minerais (intemperismo físico), e através da percolação de fenóis líquênicos para o substrato (intemperismo químico). A interação e contato da substância química com os íons metálicos do substrato promove através da quelação, a sua complexação com os mesmos. Segundo reporta Nash (2010), a intemperização por parte destes organismos pode ocorrer de forma biomecânica, através da qual ocorre a penetração do micobionte proporcionando a fragmentação da rocha subjacente e dos minerais que lhe compõe.

Do mesmo modo, esta relação simbiótica também favorece alterações químicas nas superfícies dos minerais, como em alguns casos, mudança na estrutura mineralógica de rochas (JONES, 1988). Isto ocorre através de compostos criados direta, ou indiretamente, por processos orgânicos que percolam para o substrato (SYERS; ISKANDAR, 1973), impulsionado entre vários fatores, pela precipitação e temperatura. Segundo estes mesmos autores, os líquens efetivam o intemperismo mecânico do substrato por meio da penetração da hifa do fungo, que age através de contração e expansão, as quais estão intimamente relacionadas com a umidade que o ambiente oferece.

O fato dos líquens afetarem o substrato rochoso seja no seu ambiente natural ou quando utilizadas como material de construção, por exemplo, tem sido reportado por Seaward (1997); Silva *et al.* (1997).

No que concerne à ação dos líquens como agente da meteorização das rochas e, conseqüentemente, contribuindo para a formação e desenvolvimento do solo, as opiniões entre alguns autores foram durante muito tempo divergentes.

Antigamente, alguns já consideravam os líquens como seres muito importantes nos processos de intemperismo e pedogênese como Jackson e Keller (1970) e Syers e Iskandar (1973). Wilson e Jones (1983) e Wierzos e Ascaso (1996) afirmam que referente aos aspectos biológicos que promovem o intemperismo, as rochas propiciam um ambiente ideal para que líquens se instalem. Isto ocorre através de sua relação direta com os substratos. Seguindo esta mesma linha, Vasconcelos (2007) demonstrou que o migmatito sofreu considerável influência de ácido fumarprotocetrárico e, mesmo que de maneira mais sutil devido à sua composição química, o quartzo também apresentou alterações face ao contato com este fenol. Ainda nesta temática, Barbosa (2009) demonstrou que o ácido úsnico foi eficiente no processo pedogênese do milonito, e que a adição de fonte exógena de nitrogênio proporcionou maior produção de fenóis, os quais foram repassados para a rocha.

Porém, na literatura há os que são contrários a estas apreciações, sugerindo que a importância dada a estes seres vivos enquanto fatores da pedogênese era exagerada, a mencionar Hayners (1964) e Culberson (1970). Os mesmos autores comentam em suas pesquisas que uma camada de líquen sobre o substrato retarda as ações na superfície por parte dos agentes físicos externos. Desta forma, a intensidade da abrasão pelo vento, do impacto causado pela gota da chuva, do fluxo de água, das variações de temperatura, da deposição de sal e da poluição atmosférica, entre outros, seriam minimizados.

Sobre esta questão, Vicente *et al.* (1975) afirmam que os líquens absorvem dos substratos os sais minerais necessários para sua nutrição utilizando os depósitos cristalizados de suas substâncias para quelar os íons exteriores e incorporá-los ao talo. Desta forma, é possível extrair de seus substratos os íons requeridos para seu metabolismo. No trabalho de Bachmann (1890 *apud* CHEN *et al.* 2000) realizou-se pela primeira vez microscopia ótica para análise de interface entre rocha – líquen, o que gerou muitas discussões. Posteriormente outras técnicas foram agregadas aos estudos desta natureza a fim de esclarecer questões instigantes. Também lançando mão da

microscopia eletrônica os pesquisadores Wilson e Jones (1984) documentaram superfícies minerais fortemente agregadas ao líquen, assim como a presença de oxalatos de metal refletindo o caráter catiônico do mineral contido no substrato.

Com o passar do tempo, devido à aquisição de novas técnicas e o refinamento teórico-metodológico nos vários estudos realizados sobre esta temática, tem-se demonstrado que a interface entre líquen-rocha é um lugar onde ocorrem muitas atividades químicas e físicas (SYERS; ISKANDAR, 1973; JONES, 1988; ADAMO; VIOLANT, 2000; NASH, 2010).

Como resultado, as pesquisas têm apresentado grande heterogeneidade devido à presença nas rochas de materiais primários e secundários, ácidos orgânicos e compostos, e organismos vivos variados, incluindo as micobactérias e fotobiontes de líquens, algas de vida livre, fungos e bactérias (JONES; WILSON, 1985).

Fisicamente tem sido comprovado que o líquen atua através da penetração das suas hifas nos espaços vazios das rochas e planos de clivagem dos minerais (PRIETO *et al.*, 1994; LAMAS *et al.*, 1995).

Os efeitos químicos destes organismos sobre rochas têm sido cada vez mais relevantes, principalmente pela influência direta que exercem na pedogênese como também pela sua eficácia ao promover a biodeterioração. A solubilização de minerais por contribuição dos líquens pode ocorrer através da geração de processos químicos como a liberação de CO₂ no processo respiratório, a excreção de ácido oxálico e a produção de compostos (fenóis) com habilidade de complexação/quelação com os minerais do substrato (SYERS; ISKANDAR, 1973). Desta maneira, o CO₂ ao combinar-se com a água forma ácido carbônico e colabora para a produção de ácidos orgânicos os quais influenciam na velocidade do intemperismo devido à redução de pH (BJELLAND; THORSETH, 2002).

Ainda neste contexto, vale ressaltar que o ácido oxálico, anteriormente mencionado, é secretado pelo micobionte de muitos líquens, como por outros organismos, sendo referido como de suma importância no intemperismo químico de rochas e minerais. Tais considerações são confirmadas através da ocorrência universal de oxalatos de metal na interface líquen-rocha e no próprio talo liquênico. Além disso, processos de dissolução e precipitação de várias rochas e minerais na presença de ácido oxálico podem ser demonstrados em condições laboratoriais, através de experimentos (BJELLAND; THORSETH, 2002; COSTA, 2003).

Em termos de localização no líquen, os elementos minerais são detectados na parte extracelular ou intracelular (BROWN; WELLS, 1988; BROWN; AVALOS, 1991).

O ácido oxálico pode também se formar a partir da decomposição de alguns materiais orgânicos, a exemplo dos polissacarídeos e proteínas sob condições ácidas (CHEN *et al.*, 2000). A excreção pelo micobionte de ácidos orgânicos carboxílicos, como o oxálico, cítrico, glucônico, entre outros, combinados a propriedades quelantes como as do ácido úsnico (BARBOSA, 2009) e fumarprotocetrárico (VASCONCELOS, 2009) são hábeis a formar complexos com os íons metálicos presentes nos minerais componentes das rochas, sendo este um fenômeno de alta intensidade local (CHEN *et al.*, 2000).

Vários estudos retratam a biodeterioração por substâncias liquênicas sobre substratos líticos a exemplo de rochas carbonáticas contendo cálcio nas “pedras” utilizadas como materiais de construção (VILLAR, 2004; ROSATO, 2010). Assim, é comum em rochas deste tipo a instalação não somente de líquens, mas de outros organismos como algas e musgos, atraídos pelas condições de umidade e nutricional proporcionadas previamente pelo líquen.

Haußbauer e Jahns (1977) demonstraram através de microscopia eletrônica que o líquen da espécie *Dimelaena oreina* agiu sobre quartzo. Ao avaliar o comportamento de *Parmelia conspersa* Ascaso e Galvan (1976) apresentaram uma conclusão similar, tendo sugerido que líquens podem estar envolvidos em sínteses de goetita e caulinita.

3.4.4 Fenóis liquênicos e quelação

Cientificamente já é consolidado que os líquens possuem compostos orgânicos e que estes contemplam funções variadas no ecossistema, como a quelação com minerais rochosos. De acordo com Harris (2011), em linhas gerais, o efeito quelato, ou quelação, é a capacidade de ligantes multidentados (se ligam a vários íons metálicos) de formarem complexos metálicos estáveis e, no caso das rochas, este processo favorece a desestabilização de seus minerais constituintes. Para Pereira *et al* (1997), o termo quelação é empregado para explicar a relação resultante entre o contato entre fenóis liquênicos e íons de rochas ou do solo, sendo compreendido como uma reação química onde a substância liquênica capta íons provenientes do substrato subjacente.

Os fenóis liquênicos frequentemente contêm grupos polares tais como OH, COOH, e COH, que favorecem a complexação de cátions (SYERS, 1973).

A quelação de metais por ácidos liquênicos tem significado importante em processos de desgaste de minerais e rochas que atuam como substrato de líquens (HONDA; VILEGAS, 1998; COSTA *et al.*, 2001a; COSTA *et al.*, 2001b; BARBOSA, 2009).

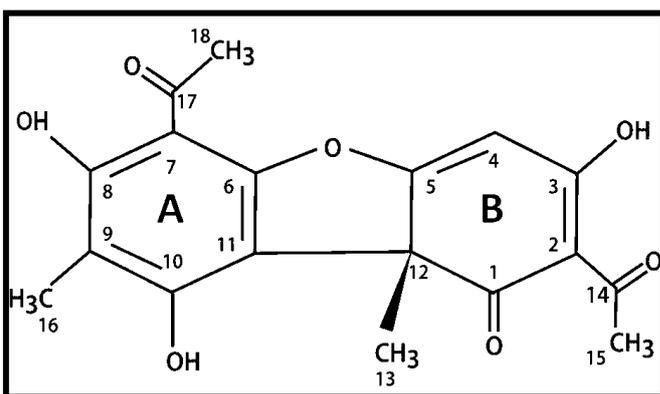
3.4.4.1 *Cladonia substellata* Vainio e ácido úsnico

Aos produtos metabolizados exclusivamente pelos líquens, Culberson *et al.* (1977) atribuíram o termo “substâncias liquênicas”. Eles consideraram que uma pequena série de derivados fenólicos é composta por quatro estruturas distintas e bem determinadas: São eles: os depsídios, as depsinonas, os dibenzenofuranos e os ácidos úsnico, além de um composto único, o ácido picrolíquênico, encontrado em *Pertusaria amara* que responde a uma estrutura de depsona.

De acordo com Mitchel *et al.* (1965 *apud* PEREIRA 2003), o ácido úsnico (Figura 1) “é considerado um dos mais importantes metabólitos liquênicos bioativos, podendo sua representação chegar a mais de 5% do talo seco do líquen”.

Neste mesmo contexto, Ingólfssdóttir (2002) *apud* Martins (2013) menciona que este valor ultrapassa 6%.

Figura 1: Estrutura química do ácido úsnico.



Fonte: Huneck & Yoshimura (1996) *apud* Martins (2013).

O ácido úsnico é uma substância de baixa solubilidade em água. Sua estrutura química consta de uma unidade aromática dihidroxilada, de caráter fenólico (Anel A), na qual é ligada uma função cetônica e um grupo metila. O anel B cíclico de seis carbonos com insaturação contém um grupamento metila e três grupos cetônicos.

Com base em Asahina e Shibata (1954), o caráter hidrofóbico observado no ácido úsnico deve-se aos quatro grupos cetônicos e ao anel furano unindo os anéis A e B. Seus cristais, de coloração amarela característica, variam de forma de acordo com o solvente utilizado na recristalização. Este fenol ocorre na natureza nas formas D e L, e o ponto de fusão dos seus cristais é por volta de 203°C. Entretanto na forma DL-úsnico, seu ponto de fusão baixa para 194°C.

O ácido úsnico é considerado praticamente insolúvel em água (0,01 g/100 mL a 25°C - Merck Index (1995 *apud* MOURA *et al.*, 2008) e solúvel em solventes orgânicos, tais como: dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, clorofórmio, metanol, acetato de etila e diclorometano. A molécula do úsnico é representada pela fórmula [2,6-diacetil- 7,9- dihidróxido- 8,9b- dimethyl- 1,3 (2H, 9b-dimetil- 1,3 (2H, 9bH)-dibenzeno- furano; C₁₈H₁₆O₇] (INGÓLFSDÓTTIR, 2002).

De acordo com o mesmo autor, esta substância é unicamente encontrada em líquens, sendo especialmente abundante em gêneros como a *Alectoria*, *Usnea*, *Lecanora*, *Ramalina*, *Evernia* e *Cladonia*. Huovinen e Ahti (1986) reportaram que a espécie líquênica *Cladonia substellata* (figura 2) pertence à seção Uniciales e possui aproximadamente 98,1% de seu principal fenol, o ácido úsnico, tendo ainda 1% de ácido estético e 0,9% de ácido constítico.

Figura 2: Vista geral de *Cladonia substellata* Vainio em campo.



Foto: Herika Barbosa, 2012.

É mencionado na literatura que o ácido úsnico, importante componente químico na degradação de rochas, foi isolado pela primeira vez por Knop (1844 *apud* INGÓLFSDÓTTIR, 2002) e, a partir de então, outros pesquisadores aprimoraram e

investigaram novas técnicas para aquisição deste composto. Isto foi possível através do uso de células imobilizadas de *C. substellata* submetidas à caulinita, usando acetato como precursor (PEREIRA *et al.*, 1995).

Vainio descreveu esta espécie líquênica em 1887, cujos estudos posteriormente foram retomados por Ahti em 1973. Morfologicamente, é possível notar que sua coloração apresenta-se verde-amarelada, sendo idêntica à do ácido úsnico, seu principal composto, e os podécios delgados são dicotômicos em suas extremidades.

Cabe aqui um parêntese para considerar a relevância à contribuição científica de Yasuhiko Asahina que, durante maior parte de suas pesquisas, se dedicou a estudar os líquens e as substâncias por eles produzidas. Em 1943 ele delineou a estrutura do ácido úsnico, a qual foi publicada em Tóquio, neste mesmo ano, no “*Proceedings of Imperial Academy*” (ASAHINA; OKAZAKI, 1943 *apud* SHIBATA, 2000).

Backor *et al.* (1998) reportaram que estudos anteriores aos seus apontaram que cristais oriundos do metabolismo secundário, como o ácido úsnico, ocorriam principalmente na superfície do micobionte da hifa, onde também apresentaram evidências de que o mesmo poderia ocorrer na superfície das células da alga.

O ácido analisado nesta tese forma um grupo específico entre as substâncias líquênicas, e é tido com um dos mais bem estudados na química dos líquens, apresentando atividades bastante diversificadas (NASH III, 1996; NASH III, 2008).

Em se tratando especificamente de *Cladonias*, teores significativos de úsnico estão presentes também nas seguintes espécies: *Cladonia aumorocraea* (Florke) Shaerer coletada no Canadá- 85,2%; *Cladonia boryi* Tuck coletada no Canadá- 100%; *Cladonia minarum* Ahti coletada no Brasil- 69,8%; *Cladonia psoromica* Dey coletada nos E.U. A- 98,4%; *Cladonia spinea* Ahti coletada na Venezuela- 99,3%; *Cladonia sublacunosa* Vainio coletada na Venezuela- 100%, entre outras espécies apontadas por Huovinen e Ahti (1986).

Investigando a composição química dos líquens da família *Cladoniaceae*, coletados no Nordeste do Brasil, Ahti *et al.* (1993) constataram que *C. substellata* era constituída pelos ácidos úsnico, criptoestáltico e constáltico.

No município de Mamanguape-PB, *C. substellata* ocorre principalmente em forma de tufos, desenvolvendo-se sobre solos arenosos, sendo encontrados tanto sob a sombra de árvores associados à serapilheira ou, quando mais evidentes, em áreas expostas à luz solar mesmo que desprovidas de matéria orgânica acumulada

(BARBOSA, 2009). Em alguns casos esta espécie pode ser vista sobre rochas em decomposição, como os espécimes coletados em Minas Gerais (PEREIRA, 1998).

3.5 CICLAGEM DE NUTRIENTES

Os elementos químicos que estão presentes na atmosfera ciclam continuamente entre os organismos e o meio físico. A utilização dos elementos por parte dos seres vivos se dá através do uso dos compostos inorgânicos sobrejacente na crosta terrestre, ou ainda os que se encontram dispersos na atmosfera. Tais compostos são usados para sintetizar os constituintes orgânicos, porém, uma vez incorporados em formas biológicas, são reciclados e posteriormente reutilizados pelos organismos antes de serem depositados em sedimentos, percolados para o lençol freático ou carreados pela água (RICKLEFS, 2011).

Entre outras atribuições, os organismos têm grande parcela de contribuição no processo de transporte dos elementos químicos que compõem o planeta Terra. Esse transporte se dá através de seus ciclos nos ecossistemas sempre que executam transformações bioquímicas necessárias para sustentar seus processos de vida.

As relações entre a ciclagem dos nutrientes presentes na atmosfera e, particularmente nos ecossistemas, visto como parte integrante de ciclo biogeoquímico geral são cada vez mais objetos de estudo (MEGURO *et al.*, 1979; DELITTI, 1995; PAVINATO; ROSOLEM, 2008; BARBOSA, 2009; SILVA *et al.*, 2012; VASCONCELOS, 2013).

Vale ressaltar que nem todas as transformações químicas dos elementos nos ecossistemas ocorrem dentro dos organismos vivos, e nem todas envolvem assimilação líquida ou liberação de quantidades úteis de energia (RAVEN, 2001; RICKLEFS, 2011). Os principais elementos tratados na literatura, sob esse contexto, são o carbono (C), o fósforo (P), o enxofre (S), o hidrogênio (H) e o nitrogênio (N).

Os nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento dos organismos se movimentam através dos solos, das plantas, dos animais e de seus resíduos. Essa sequência de transferências, através de uma série de compartimentos, representa a forma mais simples de ciclagem de nutrientes. Esta, em um ecossistema, consiste no fluxo desses nutrientes entre os compartimentos (vegetação e solo) e nas transferências entre um ecossistema e outro (LEITÃO FILHO *et al.*, 1993) sendo importantes para o equilíbrio e funcionamento dos fatores que compõem o ambiente.

Segundo Brodo (2001), Barbosa (2009) e Vasconcelos (2013), os líquens também merecem menção nesta temática, uma vez que participam da ciclagem de vários nutrientes, como do fósforo (P) e do nitrogênio (N).

3.5.1 Nitrogênio

A atmosfera constitui o maior repositório de nitrogênio molecular (N_2) da Terra, sendo este elemento considerado a fonte de última instância para a vida. Tal fato deve-se à sua difícil dissolução, a qual só ocorre até certo ponto na água, porém está ausente na rocha (RICKLEFS, 2001).

O nitrogênio (N) é o quarto elemento mais abundante na constituição dos organismos vivos, acompanhando o carbono, o oxigênio e o hidrogênio. De maneira geral, sua distribuição no planeta se dá na atmosfera, na hidrosfera, na crosta terrestre e na matéria orgânica de organismos vivos e mortos.

Em relação à sua ciclagem os fluxos a ele inerentes fazem parte de um sistema relativamente aberto, com volumosas entradas provenientes da atmosfera e largas perdas devido à desnitrificação e à lixiviação.

A obtenção de nitrogênio da atmosfera requer a quebra de uma ligação tripla ($N \equiv N$) covalente de excepcional estabilidade, para produzir amônia (NH_3) ou nitrato (NO_3^-). Tais reações, conhecidas como fixação do nitrogênio, podem ser obtidas por processo industrial e por processo natural (TAIZ; ZEIGER, 2004 *apud* BARBOSA, 2009).

No que concerne à sua importância para os seres vivos, faz parte dos macronutrientes essenciais à sobrevivência biológica, seja para a formação de ácidos nucleicos, seja na composição de proteínas.

As descargas elétricas, responsáveis pela maior parte deste elemento no planeta, convertem apenas parte do N_2 , tornando-o assim apropriado para assimilação pelos seres vivos, principalmente bactérias especializadas como a *Azobacter* e a *Rhizobium*, algumas plantas e líquens.

As plantas obtêm o nitrogênio do solo, seja como amônio (NH_4^+), seja como nitrato (NO_3^-), que elas reduzem para uma forma orgânica como o amônio, com um gasto de energia. Este nitrogênio orgânico é referido como a forma mais reduzida de N_2 .

Em ecossistemas neotropicais, as espécies arbóreas utilizam diferentes estratégias para adquirir e transportar o nitrogênio disponível no ambiente, o que torna

possível organizá-las em tipos funcionais relacionados ao uso desse elemento (STEWART; SCHIMIDT, 1998).

O ser humano também faz uso de N ao metabolizar proteínas necessárias ao funcionamento do seu organismo, quando o N em excesso é excretado para o ambiente como rejeito. Em seguida, o material excretado é metabolizado por microrganismos através do processo de nitrificação, cujo processo consiste da perda de oxigênio da amônia transformando-a em nitrito e depois em nitrato.

Por outro lado, em ambientes alagados e anaeróbicos, e em águas profundas pouco oxigenadas, o nitrogênio pode ser reduzido levando a uma reação denominada desnitrificação.

A fixação natural do nitrogênio atmosférico se dá através de descargas elétricas ou processos biológicos, entre os quais se podem destacar aqueles realizados pelos liquens (BRODO *et al.*, 2001; LEGAZ *et al.*, 2006). A distribuição do nitrogênio no planeta, segundo Moreira e Siqueira (2002), ocorre como demonstrado na tabela 2.

Tabela 2: Distribuição do Nitrogênio na Terra.

Compartimento	Pg ¹ de Nitrogênio
Litosfera (rocha e sedimento)	100.000.000
Atmosfera	3. 900. 000
Biosfera (N na forma orgânica e inorgânica)	2. 800. 000 a 3. 5000. 000
Matéria orgânica do solo	300 a 550
Biomassa microbiana	1,5

Fonte: Moreira e Siqueira (2002). ¹ Pg – Pentagrama equivale a 1015 g.

Outro ponto a ser destacado é o aumento crescente de nitrogênio que tem ocorrido em função do número cada vez maior da população mundial. Pois, para atender suas necessidades de vida, a espécie humana tem buscado meios e aperfeiçoado técnicas que visem a incorporação de nutrientes ao solo.

O uso ineficiente do nitrogênio nos sistemas agropecuários, por exemplo, faz aumentar sua vazão, sendo uma parcela perdida para a atmosfera (volatilização) e outra sofre lixiviação para o lençol subterrâneo e rios. Vale ressaltar que em águas

superficiais o excesso deste elemento causa eutrofização, elevando a produção de algas no ambiente.

Grande parte do nitrogênio emitido como resultado das ações antrópicas se apresenta na atmosfera na forma de amônia (55% do total de emissões de N), onde a maioria é convertida em amônio (KRUPA, 2003). A principal fonte de amônia inclui resíduos animais, fertilizantes químicos e queima de biomassa (WEBB *et al.*, 2010).

Apesar das reduções em emissões antrópicas de nitrogênio (óxidos através de 41% e óxidos e 17% de amônia) elas ainda têm ocorrido de forma contínua (HETTELINGH *et al.*, 2007) e o seu efeito pode ser percebido através da eutrofização, acidificação como anteriormente mencionado, o que afeta a biodiversidade.

Assim, o excesso de nitrogênio no ambiente promove modificações morfofisiológicas na planta uma vez que está relacionado com a fotossíntese, o desenvolvimento e atividades das raízes, a absorção iônica de nutrientes, o crescimento e a diferenciação celular (QUEIROGA *et al.*, 2007).

Gijzen e Mulder (2001) afirmam que “o consumo de fertilizantes nitrogenados aumentou em cerca de nove vezes nos últimos quarenta anos, de 10 Megatoneladas (Mt) em 1960 para 91 Mt em 2006, apresentando-se como uma das principais formas de fixação do nitrogênio atmosférico”. Deste modo, as emissões agrícolas têm contribuído de forma significativa para as cargas atmosféricas reativas de N em ecossistemas terrestres.

Neste contexto, ressalta-se que a deposição deste elemento ao longo do tempo, em altas doses, pode afetar negativamente várias comunidades vegetais (BOBBINK *et al.*, 2010) comprometendo a relação entre os organismos constituintes do ecossistema.

Um estudo realizado no parque natural ‘Cape Breton Highlands National Park’, no Canadá, analisou os impactos causados nesta área em função da poluição ocasionada pelos automóveis na estrada principal que dá acesso ao parque.

Pretendeu-se na ocasião avaliar de que maneira o dióxido de nitrogênio (NO₂) influenciava na diversidade de árvores e líquens do local. Como resultado, os estudos apontaram níveis intolerantes de NO₂, os quais foram detectados em várias espécies de líquens, a exemplo da *Cladonia sp* (GIBSON *et al.*, 2013).

Com base nas considerações ora apresentadas é notório que as atividades conduzidas pelo Homem estão alterando consideravelmente o ciclo do nitrogênio. Tais modificações são visíveis na derrubada de florestas, extinção de espécies,

fortalecimento crescente das atividades industriais e de agricultura, o lançamento de poluição nos corpos hídricos, degradação do solo, retirada de blocos rochosos para comercialização, entre outros.

Portanto, fica aqui evidenciado que por demandar cada vez mais o uso de recursos minerais, a população tem contribuído para a alteração das concentrações de macro e micronutrientes, entre eles o nitrogênio nos diversos reservatórios do ecossistema.

Todavia, entre vários outros motivos ecológicos já mencionados, se faz pertinente o fortalecimento dos estudos com ênfase à participação liquênica neste processo.

3.5.1.1 Relação entre o Nitrogênio e os líquens

Assim como as plantas, os líquens também necessitam de suprimento contínuo de nitrogênio e, apesar da alta concentração deste elemento na atmosfera, convém lembrar que eles também não podem utilizá-lo diretamente.

Os líquens afetam a ciclagem do nitrogênio nos ecossistemas desde a sua biomassa, às taxas exatas da fixação de nitrogênio e à quantidade de nitrogênio fixado incorporado ao ciclo do nutriente no sistema interno (VASCONCELOS, 2013).

Benalp e Lange (2001) afirmaram que áreas com presença de líquens apresentam mais carbono e nitrogênio, umidade e outros nutrientes no solo, quando comparadas com áreas de vegetação escassa e sem presença daqueles organismos.

Ahmadjian e Hale (1973) e Nash III (1996) se referem aos líquens como organismos importantes para a ciclagem biogeoquímica do N do qual dependem para funcionamento do seu metabolismo e desenvolvimento. O último autor ainda menciona que aproximadamente 10% das espécies de líquens existentes contêm cianobactérias. Dentre estes, a fixação redutora de N atmosférico está restrita a líquens com cianobiontes heterocísticos.

Sobre esta mesma perspectiva, Hawksworth e Hill (1984), Nash III (1996) e Legaz *et al.* (2006) também afirmam que o processo de fixação de nitrogênio pelos líquens se restringe às espécies que possuem cianobactérias como único fotobionte. Assim, cabe ao fotobionte a função de suprir grandes teores de carbono requeridos para o acúmulo de políois e crescimento do micobionte.

Várias espécies liquênicas têm a capacidade de reduzir o nitrogênio atmosférico se abastecendo deste elemento, sendo capazes de crescer em lugares inóspitos e, desta forma, contribuem para a manutenção de um *status* nitrogenado no meio. Como resultado, esta condição favorece a instalação e crescimento de plantas, por ceder o líquen ao meio ambiente parte de seu nitrogênio fixado.

O sistema enzimático responsável pela fixação de nitrogênio nos líquens é uma nitrogenase, cuja atuação se dá forma mais intensa na parte mais central do talo do que nas zonas apical e basal (LEGAZ *et al.*, 2006). A fixação de nitrogênio acontece a partir da sua transformação pelos líquens em nitratos ou compostos de amônia, em alguns casos, antes mesmo que ele contribua para o crescimento de plantas ou para o crescimento de animais, especialmente àqueles que dependem das plantas para sobreviver (BRODO *et al.*, 2001). É importante ressaltar que a amônia pode inibir por si mesma a atividade nitrogenase quando se acumula em grandes quantidades no talo. Este efeito fisiológico é pouco provável, dado que a glutamato desidrogenase fúngica a utiliza eficientemente na síntese do glutamato (LEGAZ *et al.*, 2006 *apud* BARBOSA, 2009). Por isso, dificilmente haverá acúmulo de amônia em líquens em ambiente rico em nitrogênio.

A toxicidade do amônio é revertida quando associada com $^{15}\text{N}_2$, acompanhado de $^{14}\text{N}_2$, sendo assim convertida para outros produtos de nitrogênio nos líquens (RAI, 1988).

Em alguns casos, o nitrogênio orgânico derivado das partes mais antigas do talo em declínio vital deve ser mineralizado por microrganismos e íons derivados da amônia mineralizados pelo resto do talo, condições estas que aumentam a circulação deste elemento, ao passo que os íons de amônia presentes na matéria orgânica morta dão condições para a circulação de nitrogênio (AHMADJIAN; HALE, 1973). Tal afirmação tem como base a observação de que alguns líquens secretam enzimas extracelulares que agem sobre componentes de nitrogênio dos seus substratos (MILLBANK, 1982).

Ainda em relação ao nitrogênio, sabe-se que sua incorporação ao talo favorece a produção de fenóis liquênicos, que são por sua vez quelados pelos minerais da rocha (COSTA *et al.*, 2001a; COSTA *et al.*, 2001b; BARBOSA, 2009) ou alteram composição de solos sobre os quais se desenvolvem (LEGAZ, 1987; VASCONCELOS, 2009; SILVA, 2012).

Ao se analisarem as taxas de fixação de nitrogênio pelo líquen, deve-se levar em consideração não somente o efeito da água, irradiação, pH e temperatura, mas também o período do dia e a sazonalidade. Sobre este assunto, Pereira (1998) reporta que a influência sazonal na produção de metabólitos de espécies de *Cladoniaceae*, particularmente no verão, com predomínio de baixo índice pluviométrico na costa da Paraíba, favorece maior produção de fenóis liquênicos.

O nitrogênio volatilizado do solo pode ser absorvido pelos líquens aumentando seu metabolismo e produção de fenóis, que ao percolar, pode variar a composição química do solo. Tais considerações foram comprovadas em trabalhos desenvolvidos por Barbosa (2009) ao utilizar ureia exógena a 1%, 0,1% e 0,01% sobre o substrato rochoso (milonito), que ao volatilizar foi incorporada por *Cladonia substellata* ao seu metabolismo, o que influenciou na produção de seu principal fenol, o ácido úsnico.

Segundo Nash III (2008), os líquens utilizam o N do meio ambiente na forma de nitrato (NO_3), amônio (NH_4^+) ou nitrogênio orgânico. Assim, o N pode se tornar disponível para as plantas de forma imediata, a partir da morte dos líquens, ou enquanto vive através da fixação de nitrogênio, ou ainda quando os compostos nitrogenados são lixiviados (BRODO *et al.*, 2001).

Em alguns casos, nitrogênio orgânico derivado de restos de antigos talos pode ser mineralizado por microrganismos epífitos e, os íons de amônia absorvidos pelo resto do talo dão condições para a circulação deste elemento (AHMADJIAN; HALE, 1973). Tal afirmação tem como base a observação de que alguns líquens secretam enzimas extracelulares que agem sobre componentes de nitrogênio dos seus substratos (MILLBANK, 1982).

Diante da exposição a que estão sujeitos no meio ambiente, os líquens podem responder de forma diferente ao aumento da deposição de nitrogênio. Desta maneira, podem assimilar NH_4^+ , NO_3 e N orgânico, em níveis variados, porém geralmente apresentam taxas de absorção semelhantes entre NH_4^+ e NO_3 (HAUCK, 2010; JOHANSSON *et al.*, 2010). A adição de nitrogênio é conhecida por estimular preferencialmente o fotobionte (PALMQVIST; DAHMAN, 2006).

Esta pode ser uma característica adaptativa destes organismos (PALMQVIST *et al.*, 2002), uma vez que o aumento de carbono na entrada do processo da fotossíntese pode favorecer o micobionte a promover o crescimento e todo o talo.

Em se tratando do ciclo biogeoquímico de N por vias liquênicas, cabe aqui um parêntese para uma abordagem sobre o metabolismo da ureia nestes organismos.

A ureia é hidrolisada pela urease a qual tem sido extensivamente estudada no que se refere aos líquens (LEGAZ; VICENTE, 1989). Os talos que são formados por uma alga verde como fotobionte produzem urease quando são incubados em soluções de ureia (VICENTE; LEGAZ, 1983). Logo em seguida, Vicente *et al.* (1984) comprovaram que ao adicionar ureia exógena ao líquen *C. sandstedei* a urease contida no seu talo foi ativada.

Nesta mesma linha, em condições laboratoriais, Vasconcelos (2007) analisou produção de ácido fumarprotocetrárico (FUM) pela *Cladonia verticillaris* e constatou que a produção deste fenol foi incrementada, principalmente, em maiores concentrações. Como resultado, observou-se que tanto o migmatito, onde foi mais evidente a decomposição, quanto o quartzo, sofreu degradação pelo contato com os fenóis oriundos do líquen. Barbosa (2009) alcançou resultados similares ao analisar influência de adição de fonte exógena de ureia sobre milonito.

Vale ressaltar que a urease é sintetizada principalmente pelo fotobionte e os fenóis liquênicos são produzidos pelo micobionte. Em condições de inibição da urease, os fenóis são translocados do micobionte para as células do ficobionte (LEGAZ; VICENTE, 1989). A hidrólise de ureia produz dióxido de carbono que é usado para sintetizar fenóis (BLANCO *et al.*, 1984).

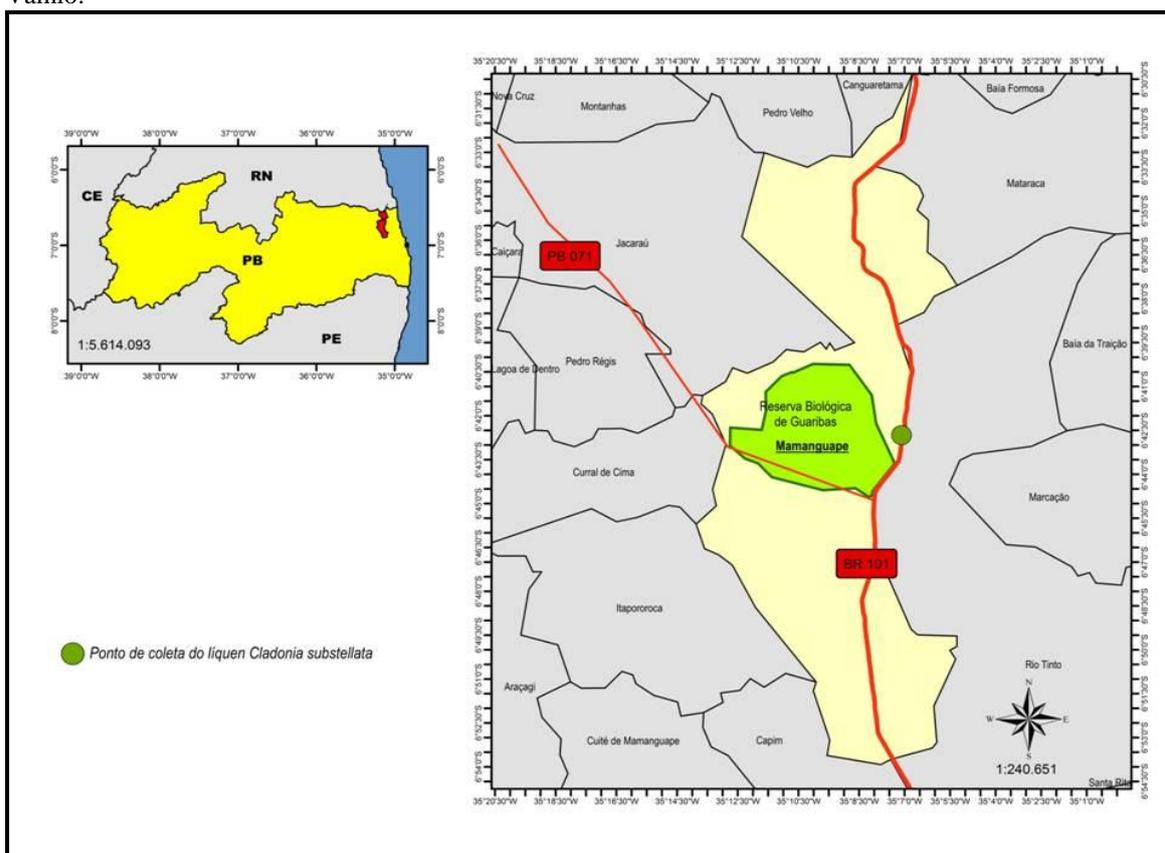
Em suma, sendo o nitrogênio essencial às dinâmicas do ecossistema, ao passo que também contribui na produção de fenóis liquênicos, nesta pesquisa foi dada ênfase à relação entre estes processos que contribuem para a pedogênese, sendo sempre pertinente o aprofundamento desta temática inerente à Ciência Geográfica.

4 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE COLETA

4.1 Mamanguape (PB)

Tufos de *Cladonia substellata* Vainio (Figura 4C) foram coletados sobre tabuleiros arenosos situado à margem esquerda da BR-101, no sentido João Pessoa-Natal, no município de Mamanguape-PB (Figura 3), próximo à Reserva Biológica de Guaribas.

Figura 3: Localização geográfica do município Mamanguape, área de coleta de *Cladonia substellata* Vainio.



Mapa: Fonte IBGE com adaptações de Girlan Silva e Herika Barbosa, 2012.

Em seguida o líquen ele foi devidamente acondicionado em caixas de papelão (Figura 4 A e B). Parte dele foi levada para identificação das características morfológicas e químicas do talo, sendo registrado no herbário UFP-Geraldo Mariz, do Departamento de Botânica da UFPE (exsicata nº 75.451). O restante do líquen foi seco em laboratório à temperatura ambiente ($28 \pm 3^\circ\text{C}$) e limpo com auxílio de pinça metálica, para utilização nos experimentos.

O ponto de coleta foi georreferenciado com o GPS modelo Garmin e-Trex 30, cujos dados marcaram uma elevação de 181m, coordenadas geográficas de latitude $06^\circ 42' 42,4''$ S e longitude $35^\circ 07' 07,0''$ W, distando 150,3 km do Recife.

Figura 4: Local de coleta de *Cladonia substellata* Vainio.



Foto: Herika Barbosa e Juliane Sales, 2012.

Legenda: A- Coleta e acondicionamento de *C. substellata* em caixas de papelão; B- Georreferenciamento do ponto de coleta; C- Tufos de *C. substellata*.

O Estado da Paraíba está localizado na porção oriental do Nordeste do Brasil, entre os meridianos 34°45'54" e 38°45'45" oeste, e entre os paralelos de 6°02'12" e 8°19'18" sul. Por sua vez, o município de Mamanguape está inserido na Microrregião Mamanguape e na Mesorregião Mata Paraibana, pertencendo à unidade Geoambiental dos Tabuleiros Costeiros os quais acompanham o litoral de todo o Nordeste, apresentando altitude média de 50 a 100 metros.

Os Tabuleiros Costeiros são definidos em função da predominância de formas tabulares e da proximidade com o litoral. Mabesoone e Castro (1975) os caracterizam como “superfície dos tabuleiros”. Esta unidade compreende platôs de origem sedimentar, que apresentam grau de entalhamento variável, ora com vales estreitos e encostas abruptas, ora abertos com encostas suaves e fundos com amplas várzeas. De modo geral os solos são profundos e de baixa fertilidade natural.

No Nordeste brasileiro, a denominação Tabuleiro é utilizada tanto para o conjunto formado pelos baixos planaltos próximos ao litoral com solo arenoso lixiviado, como para a sua vegetação semelhante ao Cerrado. A ocorrência de Tabuleiros é vista nas áreas continentais adjacentes à restinga, estendendo-se sobre as planícies arenosas

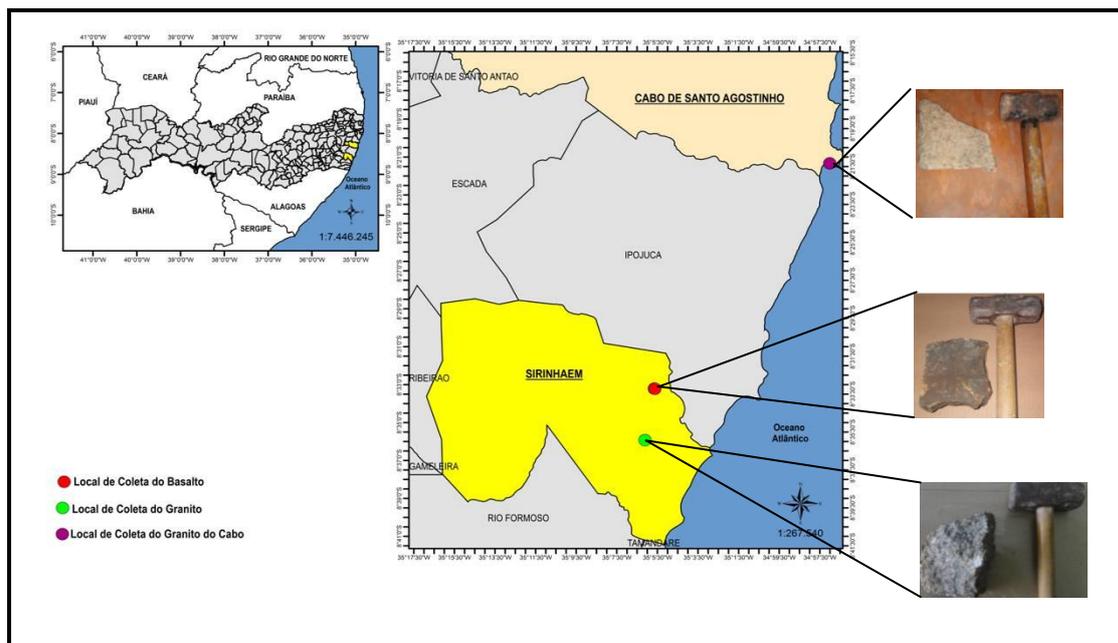
da Formação Barreiras. Demattê *et al.* (1996) ressaltam que a formação dos solos nesse ecossistema está diretamente relacionada às condições de drenagem e que, apesar do relevo, em geral plano a suave ondulado, ocorrem micro relevos com tamanho e formas variáveis caracterizados pela drenagem permanentemente imperfeita.

A espécie liquênica em estudo foi coletada em área caracterizada por uma vegetação aberta semelhante ao Cerrado, com muitas gramíneas, arbustos e árvores isoladas. Os solos subjacentes à *C. substellata* formam as “manchas de cerrado” com elevado teor de areia quartzosa distrófica, segundo Prates *et al.* (1981) e Salgado *et al.* (1981), recebendo atualmente a denominação de Neossolos (EMBRAPA, 2006).

4.2 Cabo de Santo Agostinho (PE)

No Cabo de Santo Agostinho (Figura 5) foi coletado granito, como demonstrado a seguir.

Figura 5: Localização geográfica dos municípios de Cabo de Santo Agostinho (PE) e Sirinhaém (PE) com identificação dos locais de coleta das amostras rochosas.



Mapa: Fonte IBGE com adaptações de Girlan Silva e Herika Barbosa, 2012

Foto: Herika Barbosa, 2012.

Este município situa-se na porção sul da Região Metropolitana do Recife (RMR), distando 41 km da capital. Está incluído, em parte, na Microrregião do Complexo Suape, no Estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil.

Cabo de Santo Agostinho apresenta a sua porção leste inserida geotectonicamente em uma bacia sedimentar do tipo rifte, denominada sub-bacia Cabo,

no conceito de Mabesoone e Alheiros (1988); Nascimento *et al.*(2004); Barroso (2012), e sua porção oeste encontra-se assentada no embasamento cristalino.

A evolução tectônica da bacia está associada segundo a uma intensa dinâmica extensional, devido à atuação de falhas lítricas de grandes rejeitos, na direção SSW-NNE (CPRM, 1999).

Ainda de acordo com o Serviço Geológico Brasileiro, a partir da compartimentação tectônica que caracteriza o município, podem-se individualizar dois domínios morfoestruturais: o domínio do embasamento e o domínio do rifte.

O embasamento cristalino é constituído por rochas de idade pré-cambriana que formam os terrenos gnáissicos-migmatíticos, estruturalmente orientados na direção SW-NE e com estruturas mais recentes no sentido NW-SE.

O rifte é composto por uma sequência vulcano-sedimentar (Formação Cabo, Formação Algodoads e Formação Ipojuca) que repousa sobre o embasamento. Esta sequência é, em parte, recoberta por sedimentos terciários (Formação Barreiras) e por sedimentos mais recentes de idade Quaternária.

Ainda de acordo com o CPRM (1999), a morfologia destas formações é regida, especialmente, pelo rifteamento sul-atlântico e o cretáceo, associado à separação entre a América do Sul e a África, sendo representada por um sistema de leques aluviais coalescentes, formados ao pé de falésias de falhas normais e que progradam para um lago tectônico, no sentido Leste. Os sedimentos são representados tanto por rochas conglomeráticas, como arenitos e argilitos. As rochas vulcânicas cortam e recobrem os sedimentos, aflorando a forma de derrames, diques ou sills, de composição variada (basaltos, traquitos e riolitos), os quais respondem de forma diferenciada à ação intempérica.

4.3 Sirinhaém (PE)

Coleta de basalto e granito foi feita no município de Sirinhaém (Figura 5) que se localiza na Mesorregião Mata e na Microrregião Meridional do Estado de Pernambuco, estando inserido na Região Metropolitana do Recife do Estado de Pernambuco.

Seu relevo faz parte da unidade das Superfícies Retrabalhadas que é formada por áreas que têm sofrido retrabalhamento intenso, com relevo bastante dissecado e vales profundos (CPRM, 2005). O clima é do tipo Tropical Chuvoso com verão seco e a vegetação é predominantemente do tipo Floresta Subperenifólia, com partes de Floresta Hipoxerófila.

No que se refere aos solos dessa unidade geoambiental, estes são representados pelos Latossolos nos topos planos, sendo profundos e bem drenados; pelos Argissolos nas vertentes íngremes, sendo pouco a medianamente profundos e bem drenados e pelos Gleissolos de Várzea nos fundos de vales estreitos, com solos orgânicos e encharcados.

Com base no proposto pela CPRM (2005), geologicamente Sirinhaém encontra-se inserido na Província Borborema, sendo constituído pelos litotipos dos complexos Cabrobó e Belém de São Francisco das suítes Intrusiva Leucocrática Peraluminosa e Calcialcalina de Médio a Alto Potássio Itaporanga, do Grupo Pernambuco e dos Depósitos Flúvio-Marinhos e Aluvionares.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Preparo do líquen para pré-montagem dos experimentos

Após coletado e acondicionado em caixas de papelão, 200 g do líquen passaram por um processo de limpeza, com utilização de pinça, para retirada de quaisquer materiais a ele agregado. Posteriormente o material foi fracionado, devidamente pesado e utilizado para a montagem dos ensaios laboratoriais.

5.1.1 Extração e purificação do ácido úsnico

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Produtos Naturais (UFPE), onde o ácido úsnico foi isolado de 100g de talo de *C. substellata* (Figura 6-A), mantida em temperatura ambiente, a qual foi macerada e posteriormente distribuída em quatro erlenmeyers tendo 125mL de éter dietílico para cada 25g de líquen (Figura 6-B).

Figura 6: Processo de extração do ácido úsnico de *Cladonia substellata* Vainio.

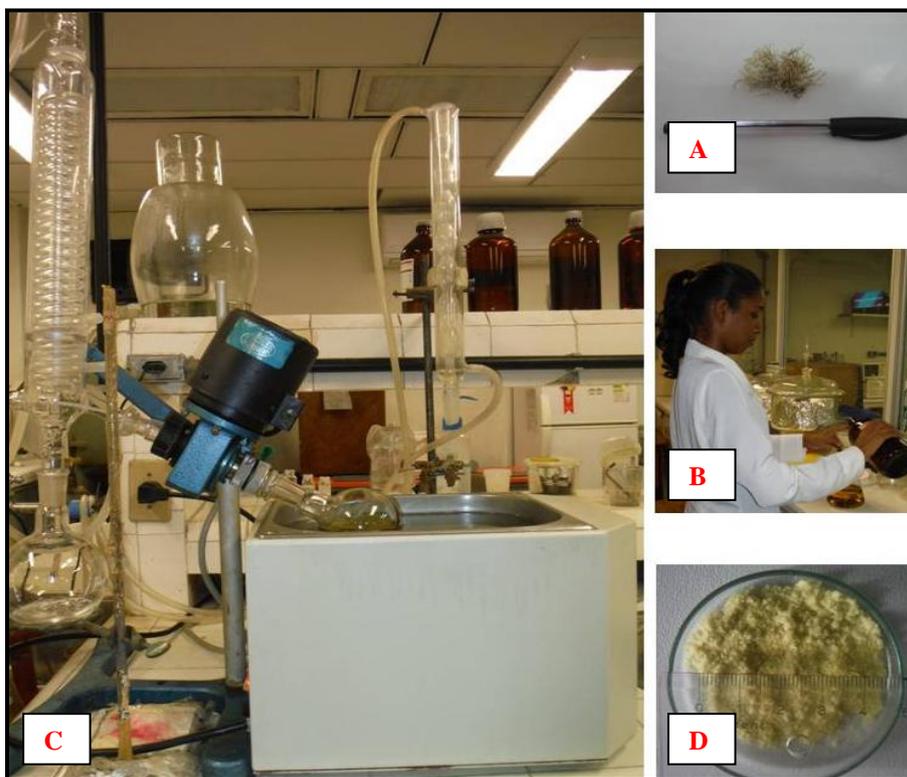


Foto: Herika Barbosa e Rafaella Diana, 2012/ 2013.

Legenda: A- *C. substellata* para isolamento de ácido úsnico; B- submissão de *c. substellata* à éter dietílico; C- Evaporação de extrato em rotavapor até a secura a 40°C; D- Ácido úsnico purificado.

Em seguida o material foi mantido em agitador mecânico por 1 hora e posteriormente filtrado em papel Whatman, sendo repetido todo o procedimento em éter, até esgotamento, por mais cinco vezes. O material foi evaporado em rotavapor até

secura a 40 °C (Figura 6-C). O extrato foi dissolvido com benzeno e acrescido ácido acético, cuja evaporação levou à formação de cristais (Figura 6-D). Estes foram lavados sucessivamente com os mesmos solventes até atingir grau de pureza e analisados por Cromatografia de Camada Delgada (CCD) utilizando-se placas de sílica gel F₂₅₄₊₃₆₆ MERCK, de 20x20 cm. Para tal procedimento utilizou-se o sistema A de solventes (tolueno: dioxano: ácido acético, 180:45:5, v/v), segundo a metodologia específica para liquens, desenvolvida por Culberson (1970). Posteriormente, conforme suas semelhanças e grau de pureza, os cristais foram reunidos e mais uma vez dissolvidos em clorofórmio, sendo em seguida precipitados com três volumes de etanol gelado.

Após a filtração a vácuo (funil G4), o material precipitado foi recristalizado com benzeno e mais uma vez foi realizada uma CCD para análise do grau de pureza, a partir do qual foi possível obter como resultado o ácido úsnico puro (Figura 6-D), posteriormente utilizado para a realização dos ensaios laboratoriais.

5.2 Coleta e preparo das rochas na pré-montagem dos experimentos

As rochas foram coletadas nos municípios de Sirinhaém (basalto e granito) e Cabo de Santo Agostinho (granito do Cabo). Após localização dos afloramentos e georreferenciamento dos pontos das amostragens com uso de GPS Garmin 30 e-Trex, o material foi acondicionado em sacos plásticos, sendo estes devidamente identificados e lacrados.

Partindo-se de massas de aproximadamente 10 kg de cada rocha, os blocos passaram por uma fragmentação primária e manual realizada com auxílio de uma marreta (Figura 7-A) para obter pedaços adequados à britagem (Figura 7-B).

5.2.1 Redução granulométrica das rochas

No Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geologia da UFPE, as rochas foram britadas sendo inseridas num britador de mandíbula, marca EOD fabricado por Primelétrica Ltda (Figura 7-C). Depois, as mesmas passaram por um moinho de discos marca Retsch (*shatter box*) em duas sessões de 60 e 30 segundos respectivamente, a uma velocidade de rotação de 400 rpm para pulverização dos grãos (Figura 7-D). Na sequência elas foram quarteadas em alíquotas e, visando homogeneizar a granulação do material, este foi selecionado com o uso de uma peneira com malha de abertura de 60 Mesh (Figura 7-E).

Figura 7: Equipamentos e procedimentos utilizados na moagem das rochas.



Foto: Herika Barbosa, 2012.

Legenda: A- Os blocos rochosos previamente à fragmentação primária; B- Rocha fragmentada para processamento em britador; C- Britador de mandíbula para redução granulométrica; D- Moinho de discos para pulverização dos grãos; E- Peneira com abertura de 60 Mesh.

5.3 Experimentos com *C. substellata in natura* + rocha

Utilizou-se na realização de cada experimento 8g do material liquênico, que foi depositado sobre as rochas trituradas (80g) para aumentar a superfície de contato entre seus minerais constituintes e as substâncias do líquen. A rocha foi acondicionada em recipientes de vidro transparente, medindo 10cm³ (Figura 8). Todos eles foram elaborados com três repetições.

No período de seis meses, os recipientes foram mantidos fechados e em local que permitiu luminosidade solar indireta com fotoperíodo de 12 horas. Em um dos experimentos foi borrifado apenas com 1,3 mL de água deionizada em dias alternados (líquen/ rocha controles de laboratório).

O material tratado, além da água deionizada como mencionado, recebeu soluções de ureia (1,3mL) nas concentrações 1%; 0,1% e 0,01%, que foram borrifadas diretamente sobre o substrato rochoso. Neste caso o líquen foi borrifado uma vez por semana com esse composto e em dias alternados com água deionizada (Figura 9).

Figura 8: Rochas incubadas com líquen *in natura*.



Foto: Herika Barbosa, 2013.

Figura 9: Rochas subjacentes a talos de *C. substellata in natura* sob tratamentos com adição de fonte exógena de nitrogênio (uréia: 1%; 0,1% e 0,01%).



Foto: Herika Barbosa, 2013.

Vale ressaltar que a cada duas semanas, as cúpulas eram sistematicamente modificadas de lugar, seguindo uma rotatividade no sentido anti-horário, devido as suas localizações próximas ou distantes ao local que favorecesse maior ou menor exposição solar.

Após a montagem dos experimentos, amostras do líquen (1g) e das rochas (1g) foram coletadas às 24 horas, 7 dias, 30 dias, 3 meses e 6 meses. As coletas foram feitas em três pontos distintos dos recipientes, alternando entre o centro e as laterais.

5.3.1 Processamento das amostras (líquen e rocha)

Fragmento liquênico (1 g) e rocha (1 g) foram coletados e colocados em tubo de ensaio e submetido a extrações sucessivas com três solventes, um a cada vez, sendo todos realizados separadamente e mantidos por 2 horas na geladeira (Figura 10). Para tal, foi seguida a ordem eluotrópica: éter dietílico, clorofórmio e acetona.

Figura 10: Extração de material liquênico e rochoso com éter, clorofórmio e acetona.



Foto: Herika Barbosa, 2009.

O material resultante de cada solvente foi reunido em tubos de penicilina, acondicionado em temperatura ambiente para evaporação dos solventes, restando no fim deste processo os extratos orgânicos. Estes foram utilizados para análise por Cromatografia em Camada Delgada para detecção de fenóis, cujo procedimento será explicado no tópico 5.5.

5.4 Experimentos sob temperatura extrema ($T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$) e temperatura ambiente ($T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$)

Um quantitativo de 40 g de cada rocha testada foi pulverizada a 60 Mesh e mantida submersa numa solução de água deionizada e USN (80 mL: 40 mg/ concentração de 0,5 mg/mL). O USN foi previamente diluído em DMSO (dimetilsulfóxido- $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) (INGÓLFSDÓTTIR, 2002).

Em paralelo, experimento semelhante foi realizado, porém tendo na solução ácido oxálico (concentração: 0,5 mg/mL). Este ácido foi utilizado como padrão, por ser

mencionado na literatura como um dos principais elementos de ataque à rocha quando esta encontra-se em ambiente natural (BJELLAND & THORSETH, 2002).

Vale ressaltar que uma parte dos ensaios laboratoriais foi mantida em temperatura ambiente ($28^{\circ}\text{C}\pm 3$) durante 2 meses (Figura 11-A). A outra foi incubada utilizando-se banho-maria a $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ durante 1 mês (Figura 11-B), sendo esta temperatura registrada em termômetro digital, por 12 horas diárias. Ao final deste período foi calculada uma média simples de T entre os valores obtidos.

Figura 11: Coleta e acondicionamento das alíquotas dos sobrenadantes dos experimentos de $T= 28^{\circ}\text{C}\pm 3$ (ambiente) e $T= 42^{\circ}\text{C}\pm 3$ (extrema).

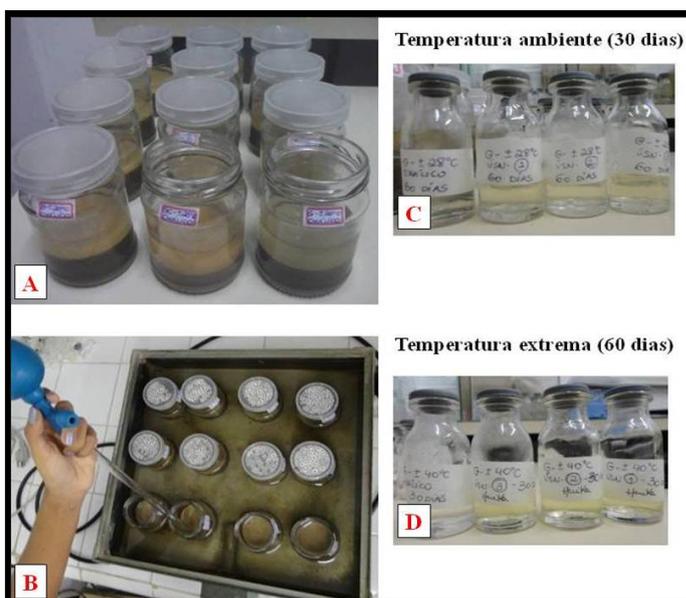


Foto: Herika Barbosa, 2013.

Legenda: A- Rocha submersa em soluções de água deionizada + USN e água deionizada + AOX mantidos sob temperatura ambiente ($T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$); B- Rocha submersa em soluções de água deionizada + USN e água deionizada + AOX mantidos sob temperatura ambiente ($T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$); C- Alíquotas do sobrenadante de $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$; D- Alíquotas do sobrenadante de $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$.

O experimento foi realizado com duas repetições de USN e duas de AOX para cada rocha. Para adoção da temperatura utilizada na presente pesquisa tomou-se como referência um trabalho realizado por Barbosa (2006), ao investigar interação entre USN e migmatito sob temperatura de 40°C , tendo apresentado resultados significativos. Na presente tese, optou-se por um acréscimo no valor deste fator para avaliar possíveis influências sobre os minerais rochosos.

De cada recipiente em análise foram retiradas alíquotas de 5 mL dos sobrenadantes às: 24 horas, 30 e 60 dias. Por fim, todas elas foram acondicionadas em tubos de penicilina e congeladas para posterior processamento (Figura 11-C e D).

5.4.1 Processamento das alíquotas

As alíquotas, após descongelamento, foram extraídas em funil de separação conforme Pereira *et al.* (1999), usando primeiramente a mescla de solventes: éter/acetato de etila (65:35, v/v). O resíduo aquoso obtido foi novamente extraído, porém utilizando agora os solventes clorofórmio/ acetonitrila (60:40, v/v) e ao final foram reunidos ao material resultante da primeira mescla. Ambos foram expostos na bancada sob temperatura ambiente para evaporação total dos solventes orgânicos.

Após evaporação dos solventes contidos nos extratos orgânicos, o material foi encaminhado para a realização de leitura em Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP/AES) para identificação e quantificação dos íons inorgânicos provenientes das rochas.

5.5 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada é uma ferramenta importante e eficiente na identificação de fenóis (NETO; NUNES, 2003), permitindo análises qualitativas de compostos orgânicos. Por este motivo, esta técnica foi empregada nesta pesquisa.

Todos os extratos orgânicos resultantes dos experimentos com líquen *in natura* + rocha (item 5.3) foram evaporados em temperatura ambiente. Posteriormente, uma pequena porção de cada amostra foi dissolvida em acetona e com auxílio de um tubo capilar as soluções foram aplicadas em cromatoplasmas de vidro de sílica gel Merck F₂₄₅₊₃₆₆ (Merck Darmstadt, Germany) ao lado do úsnico purificado de *C. substellata* (padrão) (Figura 12-A).

Os pontos de aplicação das amostras ocorreram a cerca de 1cm da base inferior da placa. Após evaporação do solvente ela foi inserida numa cuba fechada de vidro para eluir (Figura 12-B). A placa foi imersa a uma profundidade de cerca de 0,5 cm numa fase móvel (Sistema A) desenvolvida em sistema unidimensional de solventes: tolueno: dioxano: ácido acético (180:45: 5 v/v/v) de acordo com Culberson (1972). Ao final deste processo, a cromatografia foi visualizada numa câmara de UV sob comprimentos de onda de 256nm e 366nm (Figura 12-C).

Após esta etapa a placa foi mantida em capela, borrifada com ácido sulfúrico a 10%, e após evaporação deste produto foi revelada em chapa aquecedora a 50° C, durante 10 minutos (Figura 12-D). Após a reação de coloração, as bandas dos compostos fenólicos foram evidenciadas.

Figura 12: Procedimentos de realização das Cromatografias em Camada Delgada (CCD).



Foto: Herika Barbosa, 2013.

Legenda: A- Aplicação de extratos em CCD; B- Eluição da CCD em sistema A de solventes; C- Visualização da CCD em câmara de UV (256nm e 366nm); D- Aquecimento da CCD para evidênciação das substâncias fenólicas.

Por último, foram calculados os valores de Relação de frente/ *rate of flow* (Rf) a partir das bandas evidenciadas, que foram ao ácido úsnico padrão e às exibidas pelo extrato orgânico de *C. substellata*. O cálculo se deu pela fórmula: $Rf = \text{distância percorrida pelo soluto (amostra)} / \text{distância percorrida pelo solvente}$.

Em suma, este parâmetro serviu para análise qualitativa que permitiu identificação do ácido úsnico, assim como para a constatação da presença de outras substâncias produzidas no decorrer da sua via metabólica, e/ ou substâncias degradadas pela formação de quelatos com as rochas.

5.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência/ CLAE (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) foi utilizada nesta tese com o objetivo de quantificar o ácido úsnico presente em cada amostra líquênica resultante do experimento realizado com líquen *in natura* + rocha (previamente descrito no item 5.3).

Foram investigadas amostragens orgânicas do líquen provenientes da mesma matriz utilizada nas análises em CCD. Na ocasião considerou-se as amostras correspondentes às coletas de 24 horas da montagem dos experimentos, de 3 e 6 meses.

O enfoque dado com o uso desta técnica foi analisar quantitativamente o comportamento do líquen (produção do úsnico) considerando a influência dos fatores tempo de incubação e exposição às concentrações de ureia (1%, 0,1% e 0,001%).

Esta etapa foi realizada com a utilização de um cromatógrafo HITACHI modelo 655 A-11, acoplado a um detector de UV a 366nm, modelo CG 437-B (Figura 13).

Figura 13: Cromatógrafo HITACHI modelo 655 A-11 utilizado na quantificação de ácido úsnico presente nos extratos orgânicos de *C. substellata* Vainio.

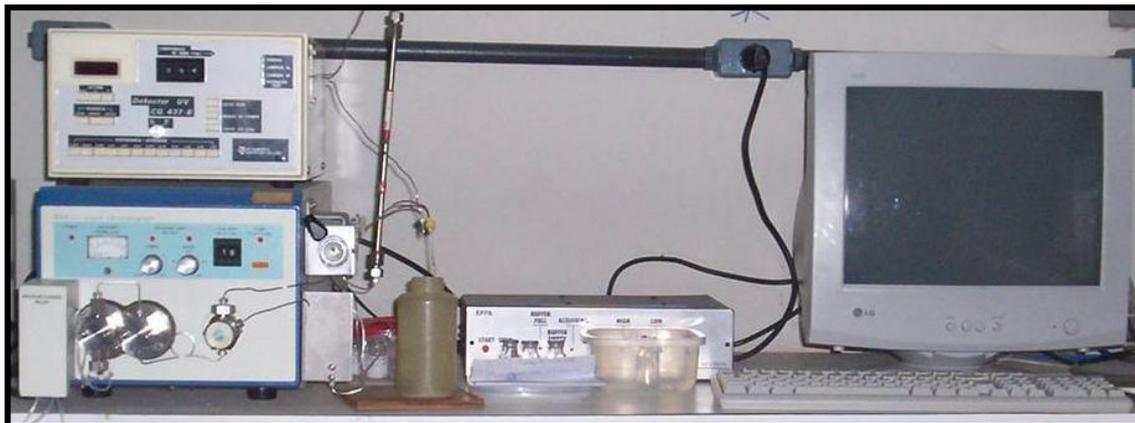


Foto: Herika Barbosa, 2014.

As condições cromatográficas foram coluna de fase reversa MicroPack MCH-18 de 300x4mm, volume de injeção de 10 μ L, sistema isocrático e fase móvel composta por metanol: água deionizada:ácido acético (80:19,5:0,5 v/v/v), pressão constante de 88 atm. à temperatura de 28 °C \pm 3.

O detector de UV foi ajustado a 366 nm para detecção de ácido úsnico (HUNECK; YOSHIMURA, 1996). Assim, através da avaliação do tempo de retenção (TR) na coluna e na área dos picos, foi possível identificar e quantificar o ácido úsnico da *C. substellata*.

5.7 Espectroscopia Eletrônica Ultravioleta (UV)

A leitura em espectrofotômetro foi realizada em equipamento Biorad, Smart Spec 3000 Spectrophotometer, série 269 BR 01858 (Figura 14), ajustado a um comprimento de onda de 366nm (HUNECK; YOSHIMURA, 1996).

O ácido úsnico puro foi utilizado como referência para a construção da curva de calibração, que foi realizada a partir de várias diluições desta substância.

As amostras foram submetidas ao espectrofotômetro e os dados gerados foram substituídos em equação linear da reta obtida através da curva de calibração elaborada com o úsnico.

Posteriormente, para a quantificação desta substância nos extratos do granito do Cabo, granito de Sirinhaém e do basalto, os extratos orgânicos foram dissolvidos em acetona e lidos a 366 nm. Vale ressaltar que para cada experimento e suas devidas repetições, foram realizadas três leituras.

Figura 14: Espectrofotômetro Biorad, Smart Spec 3000 Spectrophotometer.



Foto: Herika Barbosa, 2013.

5.8 Análise Petrográfica

A análise petrográfica foi realizada no Laboratório de Processamento de Amostras (LAPA) no Centro de Tecnologia e Geociências (CTG-UFPE) e consiste na identificação detalhada, em grau de visibilidade aumentada por microscópio, dos constituintes mineralógicos da rocha.

É feito com amostras de mão, podendo ser auxiliado por um estereomicroscópio (ou lupa), e do exame microscópico ótico, por luz transmitida, em lâminas delgadas de rocha, expostas em áreas de aproximadamente 4,0 x 2,5 mm, e espessuras da ordem de 0,03 mm.

Para este procedimento, primeiramente as amostras rochosas do granito e do basalto (Figura 15-A e B respectivamente) foram devidamente identificadas macroscopicamente e cortadas com serra diamantada (Figura 15-C).

Figura 15: Procedimentos de realização de lâmina petrográfica.

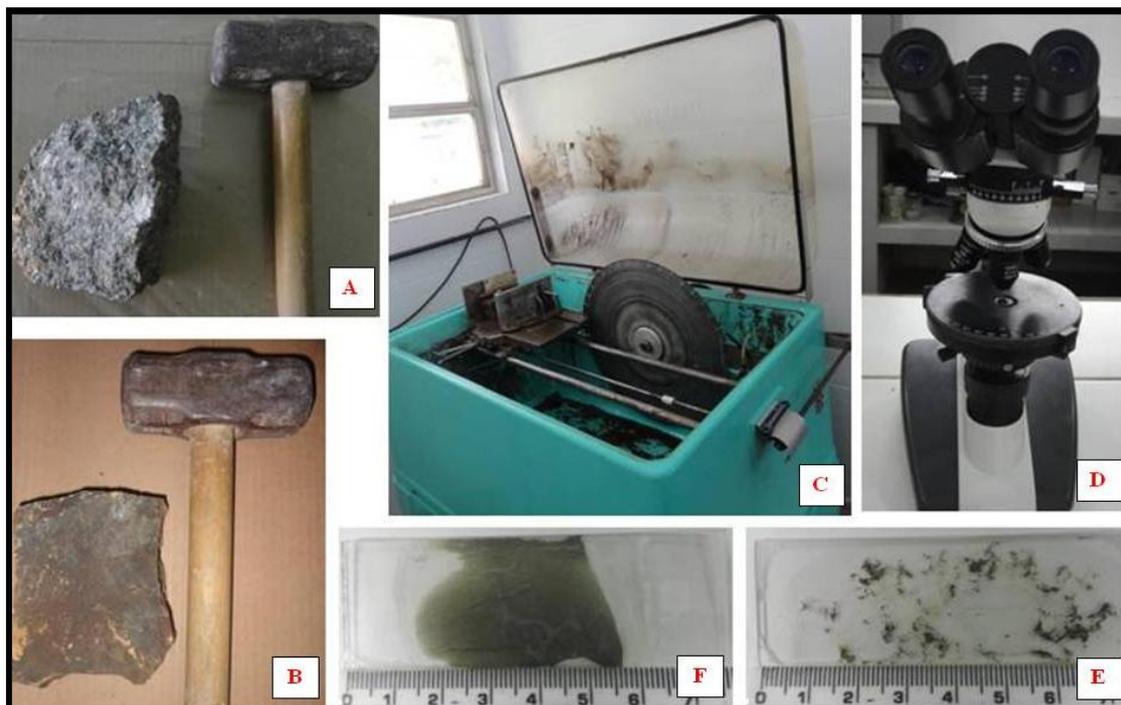


Foto: Herika Barbosa, 2012/ 2013.

Legenda: A- Amostra de granito de Sirinhaém; B- Amostra de basalto; C- Equipamento para corte e retirada de uma seção delgada das rochas; D- Identificação microscópica; E e F- Lâminas em preparo para análise microscópica.

Após a retirada da fatia da rocha, foi iniciado o processo de preparação da sua superfície para realizar a colagem de uma lâmina de vidro sobre a qual foi depositado o material para estudo. A análise ocorreu após a finalização da seção delgada, sendo feita com o uso de abrasivos os quais foram responsáveis por preparar a superfície, permitindo que o material rochoso ficasse completamente plano e espelhado, livre de possíveis imperfeições como ondulações e orifícios.

Com a superfície das amostras completamente plana, foi iniciado o procedimento de colagem e utilizou-se para este processo balsamo do Canadá, cujo processo de secagem levou aproximadamente 48 horas. Já com as amostras devidamente coladas na lâmina de vidro, iniciou-se o seu polimento que consistiu em diminuir sua espessura, tendo esta apresentado no final 32 micrometros, tendo sido utilizados abrasivos à base de óxido de alumínio.

Em seguida, as lâminas petrográficas do granito de Sirinhaém e do basalto (Figura 15-E e F, respectivamente) foram analisadas em microscópio para identificação dos minerais constituintes (Figura 15-D). Por último realizou-se registro fotográfico com uso de máquina digital acoplada ao microscópio.

5.9 Difractometria de Raios-X (DR-X)

A difratometria de Raios-x é uma das técnicas utilizadas e refere-se à caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo aplicada em diversas áreas de estudo, tais como química, engenharia, geologia, geografia, etc.

Diante do exposto, foram submetidas a esta análise amostras das rochas que ficaram subjacentes ao líquen *in natura*. Para tal, foram coletadas amostras rochosas correspondentes aos controles de campo (sem tratamento), controles de laboratório (sujeita a líquen borrifado com água deionizada) e as sujeitas a dosagens de ureia. Foram averiguadas as amostras coletadas em 24h e 6 meses, o que permitiu a realização de uma analogia entre os dados de início e fim dos experimentos.

Também foram investigadas amostras rochosas mantidas *in vitro* incubadas com ácido úsnico e ácido oxálico, mantidas por 1 mês sob ação de temperatura ambiente ($T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$) e durante 2 meses sob temperatura extrema ($T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$).

Posteriormente todas foram reduzidas, através de maceração, de 60 para 120 Mesh em almofariz sendo peneiradas para seleção granulométrica (Figura 16-A).

Devido à grande quantidade de exemplares existentes, considerando as repetições (1, 2, e 3 de cada amostra) foi adotada como parte da metodologia uma análise composta visando garantir um valor representativo. Desta forma, realizou-se quarteamento e homogeneização de todas as amostras e para cada repetição rochosa foi retirada em pontos distintos do recipiente 1,5 g de material, sendo elas reunidas posteriormente. Assim, para cada amostragem de rocha pulverizada submetida à DR-X para averiguação, foram utilizados 4,5 g.

Após colocar a rocha pulverizada no porta-amostra nivelando-a com auxílio de uma lâmina (Figura 16-B), esta foi introduzida em Difratorômetro D2 *Phaser* da marca *Bruker*, que funciona acoplado a um computador de plataforma *Windows XP* (Figura 16-A). O equipamento foi operado com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA, com irradiação de $\text{Cu-K}\alpha 1 = 1,54060 \text{ \AA}$ com a utilização de detector *Bruker-Lynxeye*, cujo ajuste emite um feixe de Raios-X através de uma lâmina de espessura de 0,4 mm na amostra. A faixa de leitura adotada foi de $2\theta: 4 - 80^{\circ}$ por intervalo de $0,0202^{\circ}/\text{s}$ passos, tempo de contagem por passo de 0,5 s por amostra submetida a 20 rpm.

Os dados foram representados em difratogramas através de picos, os quais indicaram os elementos químicos presentes nas rochas. Na etapa seguinte os dados foram plotados no *software Bruker Diffraction suite Eva*, para quantificação e indexação das amostras,

por meio de um banco de dados padrão COD - Crystallography Open Dates. No final, os dados obtidos foram editados no programa *Origin8*.

Figura 16: Procedimentos de realização de Difratria de Raio-X.



Foto: Herika Barbosa e Andrezza Karla, 2013.

Legenda: A- Maceração das rochas a 120 Mesh; B- Preparo da rocha pulverizada para leitura em DR-X; C: Difratorômetro Difratorômetro D2 *Phaser* da marca *Bruker*.

5.10 Identificação de danos estruturais em *Cladonia substellata* Vainio

O objetivo do uso do corante AE na presente pesquisa foi lançar mão dos resultados obtidos com base nas análises da pigmentação em azul correspondente a células mortas das algas (SAGA *et al.*, 1987; SAGA, 1989; SAGA *et al.*, 1989 *apud* ONJI *et al.*, 2000), para delinear possíveis danos estruturais causados ao líquen em detrimento de sua incubação com fonte exógena de nitrogênio, durante 6 meses, em sistema fechado.

Seguindo metodologia proposta por Ikegawa *et al.* (1998), foi realizada análise da estrutura externa do talo liquênico de *C. substellata* sem nenhum tratamento (controles de campo e de laboratório), ocorrendo o mesmo com aqueles que foram submetidos à fonte exógena de ureia nas concentrações de 1%; 0,1% e 0,01%.

Na ocasião, foram avaliadas amostras liquênicas depositadas sobre os dois tipos de granitos utilizados e o basalto, referentes às coletas no período de 24 horas e 6 meses (início e fim dos experimentos respectivamente).

Para tal, fragmentos do talo liquênico (0,1g) foram imersos em aproximadamente 15 mL de solução de azul de Evans a 0,025% em [p/v] em 100 μ M de cloreto de cálcio-CaCl₂ a 100 mM pH 5,6 durante 15 minutos (Figura 17-A) (Yamamoto *et al.*, 2001). Em seguida o material liquênico foi lavado três vezes com cloreto de cálcio (cerca de 30 mL) e foi seco à temperatura ambiente, sendo posteriormente observado em lupa (Figura 17-B e C).

Os danos foram identificados qualitativamente a partir das imagens observadas em lupa, com base na coloração em azul que ficou evidenciada nas partes possivelmente degradadas (células mortas das algas), assim distinguidas das não degradadas.

Para quantificação da possível perda de integridade da membrana plasmática como um indicativo de morte celular, tomou-se como base a quantidade de corante azul de Evans que foi incorporada pelo líquen degradado. Com este propósito, primeiramente todo o material liquênico foi macerado em almofariz de porcelana e colocado em tubo de ensaio (Figura 17-D e E). Em seguida, foram adicionados em cada tubo 3 mL de água deionizada, sendo a solução agitada e posteriormente mantida de repouso durante três dias na geladeira. Após esta fase, foi realizada leitura em espectrofotômetro para identificação do AE (600 nm) do material aquoso filtrado (Figura 17-E). Por fim, os dados adquiridos foram organizados em tabelas e gráficos no Programa *Excel*.

Figura 17: Procedimentos de análise de fragmentos liquênicos com corante Azul de Evans.



Foto: Herika Barbosa, 2013.

Legenda: A- Submersão de fragmentos de líquen em solução de Azul de Evans; B- Secagem do líquen; C- Análise microscópica; D- maceração; E- Submissão à água destilada; F- Análise em espectrofotômetro.

5.11 Percentual de vitalidade celular de *Cladonia substellata* Vainio

O uso do corante vermelho neutro (VN) auxilia nos estudos de detecção de vitalidade celular uma vez que permite a pigmentação de células, possibilitando assim sua contagem, quando vivas.

Neste contexto, as que se apresentam coradas de vermelho intenso são consideradas intactas e vivas, e as de cor esverdeada ou vermelho tênue encontram-se em processo de degradação ou mortas (SAGA *et al.*, 1987; SAGA, 1989; SAGA *et al.*, 1989 *apud* ONJI *et al.*, 2000).

Foram aqui analisadas as amostras liquênicas correspondentes às coletas *in natura* realizadas às 24h e 6 meses. Para isto, utilizou-se um pequeno fragmento da zona apical (mais jovem) do líquen.

O material foi montado em lâmina de vidro Bioslide com medida de 25,4 x 76,2 mm por 1mm de espessura, e nela o líquen foi macerado com água destilada (GARTY *et al.*, 2000 *apud* CALVELO; LIBERATORE, 2004) (Figura 18-A).

Figura 18: Procedimentos de análise de fragmentos liquênicos com corante Vermelho neutro.

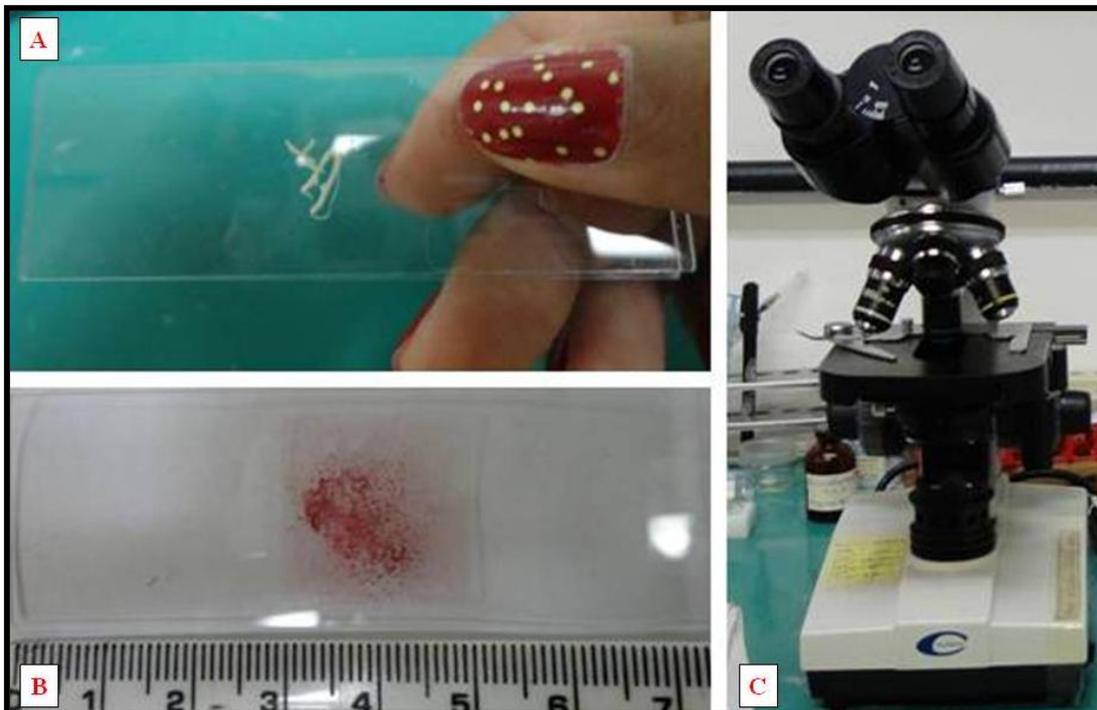


Foto: Herika Barbosa, 2013.

Legenda: A- fragmento liquênico macerado com água destilada; B- talo liquênico corado com vermelho neutro; C- Análise microscópica com aumento de 400x.

Em seguida, acrescentou-se o corante vermelho neutro (Figura 18-B) e, aproximadamente após 2-3 minutos, tempo suficiente para corar, a lâmina foi observada em microscópio da marca Coleman, modelo N-101B com aumento de 400x (Figura 18-C).

Para cada amostra, durante a observação foi realizada contagem e recontagem de 200 células onde, a partir deste valor, foi calculada uma média aritmética simples. Por fim, os dados obtidos foram organizados de forma percentual (Le BLANC; RAO, 1973; CALVELO; LIBERATORE, 2004).

5.12 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP/AES)

Esta técnica permitiu a análise simultânea de vários elementos dando uma perspectiva qualitativa e quantitativa das amostras rochosas aqui analisadas, que foram submetidas à ação de compostos orgânicos do líquen *C. substellata*.

Através deste método foi possível a determinação quantitativa de metais com concentrações na ordem dos mg/L.

O princípio fundamental do ICP/ AES consiste na utilização de um plasma como fonte de atomização.

Nesta pesquisa o equipamento de ICP/ AES utilizado foi da marca Horiba Jobin-Yvon modelo Ultima de observação radial, equipado com um gerador RF de 40.68 Mhz e um monocromador tipo Czerny-Turner de 1m.

As condições de operação estão descritas na tabela 3.

Tabela 3: Condições de operação do ICP-AES.

Potência	1200 kW
Caudal Argon Plasma	12,0 L/ min
Caudal Argon Revestimento	0,3 L/ min
Diâmetro tubo injetor	3 mm
Nebulizador	Mira Mist
Câmara nebulização	Ciclônica
Pressão do nebulizador	3 bar
Velocidade da bomba	15 rpm
Caudal de débito da amostra	1 ml/ min

Elaboração: Carla Rodrigues, 2014.

A aquisição de dados e o controle do aparelho foram feitos através de computador com *software* JY v5.4 instalado, o que permitiu uma visualização *on-line* de todos os parâmetros e dos dados obtidos. O *software* tem uma base de dados de comprimentos de ondas para todos os elementos da tabela periódica.

Inicialmente foi feita uma seleção dos elementos a quantificar (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P, K, Na, Ti e Si) por serem considerados os mais comuns em rochas ígneas. Em seguida foi realizada uma avaliação semi-quantitativa das concentrações existentes nas amostras de modo a permitir escolher as linhas de emissão mais apropriadas, com melhor sensibilidade e com menos interferências.

Esta análise fez-se por comparação da intensidade máxima obtida para uma solução de concentração conhecida (padrão), para uma amostra e para o branco. Posteriormente foram definidos os limites de detecção para todos os elementos.

A intensidade medida foi representada graficamente em função da concentração adicionada do elemento a ser determinado.

Na etapa seguinte, após calibração do equipamento durante 30 minutos, realizou-se a análise das amostras. Entre cada 10 amostras foram realizadas leituras dos padrões a fim de verificar a calibração.

O método adotado para análise foi o sequencial, onde à medida que a amostra foi sendo introduzida, sequencialmente foram sendo analisados os diversos elementos, por ordem dos comprimentos de onda. Foram realizadas três leituras de cada elemento na amostra, sendo calculada a média.

Ao final, os dados foram exportados para o programa *Excel* para tratamento e edição.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Interação de *Cladonia substellata* com granito de Sirinhaém, basalto e granito do Cabo: influência da ureia na produção de substâncias quelantes

Devido à capacidade de fixar elementos atmosféricos, os líquens são considerados as primeiras fontes tanto de nitrogênio (N) quanto de carbono orgânico, ambos repassados à rocha ou ao solo em processo de formação. Desta forma, participa da ciclagem do N.

Após vários séculos tendo o foco dos estudos voltados para pesquisas que abordavam química de líquen, recentemente devido ao global incremento de níveis de amônia e nitrato afetando as comunidades liquênicas, muitos trabalhos têm intensificado suas investigações sobre tolerância destes seres vivos à poluição por N.

Sobre este assunto, Hauck (2010) menciona que amônia e nitrato são facilmente captados por líquens em condições ambientais. A tolerância a altos níveis de N depende, entre outros fatores, da capacidade do fotobionte em promover quantidade suficiente de cadeias de carbono para a assimilação da amônia. Segundo o mesmo autor, os baixos índices de produção metabólica destes organismos são aparentemente uma resposta a sua sensibilidade ao excesso de nitrogênio.

Cape *et al.* (2004) apontaram que o NO₂ contribui com apenas 10% dos excessos de nitrogênio e deposição ácida deste elemento comparado à amônia (NH₃) em iguais concentrações de ar. Seus estudos comprovaram que a amônia altera o pH da superfície do talo liquênico, principalmente em períodos úmidos quando a fotossíntese e o crescimento estão mais ativos.

Certos *habitats* são mais sensíveis à amônia do que outros, ocasionando severas mudanças nos ecossistemas. Neste sentido, muitos seres vivos são mais sensíveis do que outros, a mencionar plantas, líquens e musgos. Assim, mesmo em concentrações muito baixas, a amônia tem efeito sobre o desenvolvimento destes organismos.

Devido à capacidade de indicar a qualidade ambiental os líquens são capazes de fornecer subsídios para estudos que visam compreender mudanças ecológicas proporcionadas pelo excesso de elementos no ambiente, entre eles os nutrientes. Por isso têm sido utilizados como ferramentas de análise de níveis de fontes nitrogenadas depositadas nos ecossistemas (FREMSTAD *et al.*, 2005).

O solo é considerado um dos depósitos mais expressivos quando se trata de fontes nitrogenadas e o N aplicado neste recurso natural, em forma de adubos verdes ou de fertilizantes minerais é, em parte, absorvido pelas plantas, musgos e líquens.

Analisando áreas de culturas de milho incrementadas com fontes deste elemento, constatou-se que uma parcela deste nutriente foi perdida no processo solo-planta através de lixiviação, volatilização, erosão e desnitrificação (LARA CABEZAS *et al.*, 2000). Scivittaro *et al.*(2003), investigando adubação com uso de N, verificaram que o excedente do N permanece no solo, na forma orgânica.

Os líquens são também conhecidos pela eficiência em fixar e acumular íons metálicos provenientes tanto da atmosfera quanto do substrato. Assim, outro aspecto da sua relação com a composição mineral do substrato é a formação de associações através de complexação e/ou quelação com rochas subjacentes e solos derivados.

Desta maneira, vale salientar que a composição dos líquens, assim como a produção dos seus fenóis, deve levar em consideração a relação que estes estabelecem com o material subjacente, além dos demais fatores atmosféricos. Pois, os particulados atmosféricos procedentes do meio (substrato ou precipitações) exercem também influência significativa no conteúdo mineral destes seres vivos (LEGAZ *et al.*, 2006).

A prévia instalação destes organismos em substratos favorece o estabelecimento de microrganismos e plantas, por incrementarem a produção de CO₂, que por sua vez é convertido em H₂CO₃ (ácido carbônico). Este atua na dissolução de minerais colaborando para a formação de solo e auxiliando na sucessão ecológica de espécies. Na relação simbiótica que constitui o líquen, a cianobactéria presente em cianolíquens fixa nitrogênio para sua nutrição. Por outro lado, o fungo é o responsável por secretar um grande número de compostos orgânicos, os quais são essenciais para suprir o líquen com minerais provenientes do substrato.

Ao estudar o micro-ciclo do nitrogênio (N) tendo como mediadores os líquens, faz-se necessário considerar que este macronutriente influencia na produção dos ácidos orgânicos. Também merece menção a estreita relação que estes organismos mantêm, na ocasião do contato com o substrato, participando da ciclagem mineral.

Os mecanismos de ciclagem de N através da contribuição destes organismos estão, entre outros fatores, significativamente condicionados pela urease, que é uma enzima comum em espécies líquênicas e tem sido estudada extensivamente (LEGAZ *et al.*, 2006).

De acordo com Vicente (1975), os líquens têm a capacidade de armazenar ureia para utilização, quando o substrato não fornece elementos nitrogenados suficientes para as suas necessidades metabólicas.

Neste contexto é importante mencionar que embora todos os elementos desempenhem papel importante nos processos ambientais, eles podem ter efeitos tóxicos quando as concentrações no talo liquênico superam os níveis tolerados (LEGAZ *et al.* 2006 *apud* TIGRE, 2014).

Na literatura encontram-se estudos que demonstram que fonte nitrogenada exerce influência na produção de substâncias fenólicas provenientes de líquens, que tendem a ter suas substâncias orgânicas percoladas para o substrato, interagindo como minerais.

A investigação do intemperismo biogeoquímico sobre as rochas mencionadas partiu do conhecimento das propriedades quelantes de ácido orgânicos de líquens, sendo o USN largamente encontrado em muitas espécies, do mesmo modo na *Cladonia substellata*.

Em ambientes ígneos, com ocorrência de vulcões ativos, caracterizado pela recente formação de fluxos de lava, os líquens são seres pioneiros usualmente encontrados dentre os organismos pioneiros aí instalados.

As altas taxas de intemperismo proporcionadas pelas altas temperaturas sobre os minerais elevam a colonização por parte dos líquens e a biodeterioração de rocha nua. Tais afirmações foram apresentadas por Vingiani *et al.*(2013), que estudaram a integração entre líquen fruticoso, crostoso e folioso sobre rochas vulcânicas da Itália, coletadas nos montes Etna (Sicília) e Vesúvio (Campania).

Reporta-se que, mesmo sendo a maioria dos fenóis liquênicos compostos químicos que não apresentam muita afinidade com a água, um mínimo de umidade ou precipitação provenientes da atmosfera já são suficientes para estimular sua percolação ao substrato. Em percolando, estabelece de imediato contato e troca iônica com os minerais subjacentes, impulsionados principalmente pelas taxas de precipitação e variações de temperatura do ambiente, somados ao fator tempo.

Nesse sentido, analisou-se como o incremento de N repercutiu na produção de fenóis totais de *C. substellata* (USN e suas substâncias acessórias) ao estimular ou inibir a produção destes compostos fenólicos enquanto elementos passíveis de quelação com as rochas ígneas testadas.

Para tal, sistematizou-se aqui o comportamento das substâncias orgânicas repassadas para as rochas, sendo visualizadas nas Cromatografias em Camada Delgada (CCD) correlacionando-as aos dados referentes às leituras em espectrofotômetros dos extratos orgânicos provenientes do material rochoso.

A CCD consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente (neste caso a sílica-SiO₂) retido sobre uma superfície plana. Ao final do processo, algumas substâncias puderam ser vistas a olho nu devido à coloração das bandas, porém outras foram visualizadas apenas sob UV nos comprimentos de onda 256nm e 366nm (GOCAN, 2002).

A espectrofotometria permite a quantificação de componentes químicos através da submissão de amostras à onda eletromagnética, que geram valores de absorbância. Através do seu uso foi possível quantificar os elementos liquênicos presentes nas rochas em análise.

6.1.1 Cromatografias em Camada Delgada (CCD's)

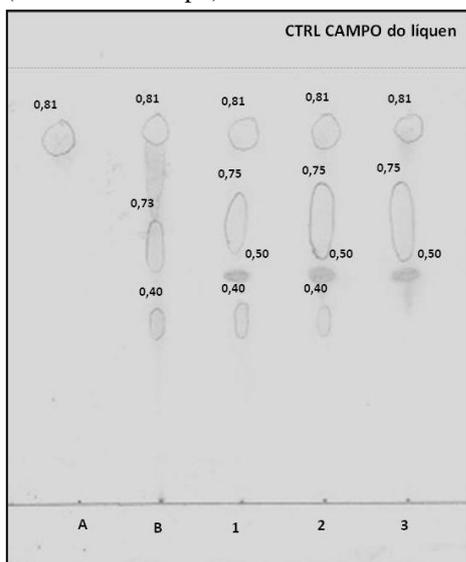
O emprego desta técnica forneceu subsídios para fazer considerações sobre o comportamento do USN de *C. substellata* e a presença de outras substâncias minoritárias desta espécie, face às diferentes concentrações de ureia incorporadas aos substratos rochosos.

Além das CCD's as informações nelas contidas foram organizadas em forma de gráficos, tornando possível uma melhor visualização tanto da distribuição dos materiais percolados, quanto da influência da ureia.

6.1.1.1 CCD's dos extratos orgânicos do líquen controle de campo

A cromatografia ilustrada na figura 19 evidenciou a coloração de bandas, tratando-se de ácido úsnico e outras substâncias do seu metabolismo.

Figura 19: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de extratos orgânicos das amostras líquênicas (controle de campo).



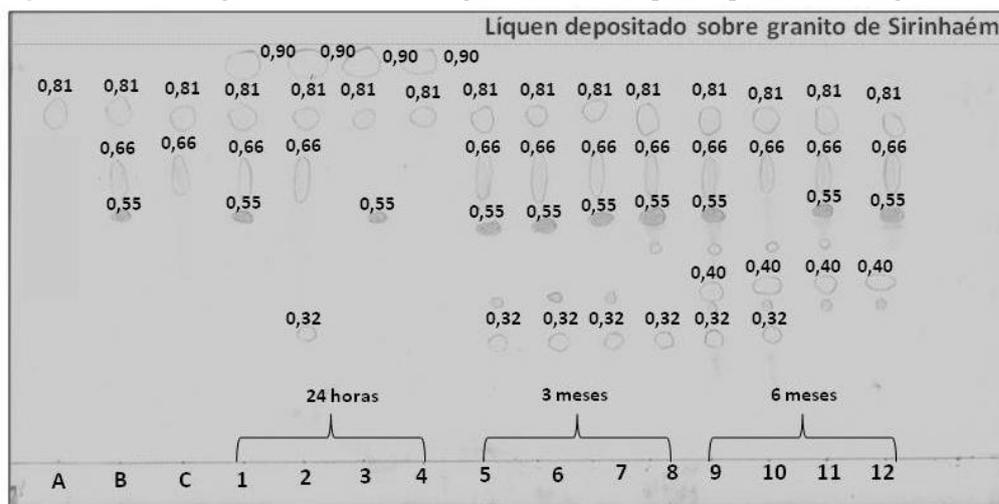
Legenda: A- Ácido úsnico puro extraído de *Cladonia substellata*; B- extrato orgânico de *Cladonia substellata*; 1, 2 e 3-repetições de extratos orgânicos de *C. substellata* a tempo zero.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Nas figuras 19, 20 e 21 nota-se que o ácido úsnico (USN) está presente em todas as amostras líquênicas que foram analisadas. O ponto com Rf de 0,81 representa o USN puro que foi identificado tanto com uso do padrão Merck, quanto com USN puro extraído de *Cladonia substellata*. Também foram evidenciadas outras bandas indicando a existência de outros compostos químicos, os quais foram identificados com valores de Rf's divergentes dos do USN. É provável que se trate de produtos participantes da rota metabólica do USN.

Na ilustração 20, referente ao líquen depositado sobre granito de Sirinhaém, é nítida que a produção do líquen se deu de forma mais intensa dos 3 meses em diante, embora às 24 horas também tenha demonstrado bandas evidenciadas. A ureia foi um fator que impulsionou a produção fenólica. A figura 21 é visível que, da mesma forma como verificado em contato com o granito de Sirinhaém e com o basalto, esta espécie produziu fenóis durante todo o período de incubação. Estes compostos ao percolarem para os substratos rochosos favorecerão interações químicas, que serão apresentadas nas próximas páginas desta tese.

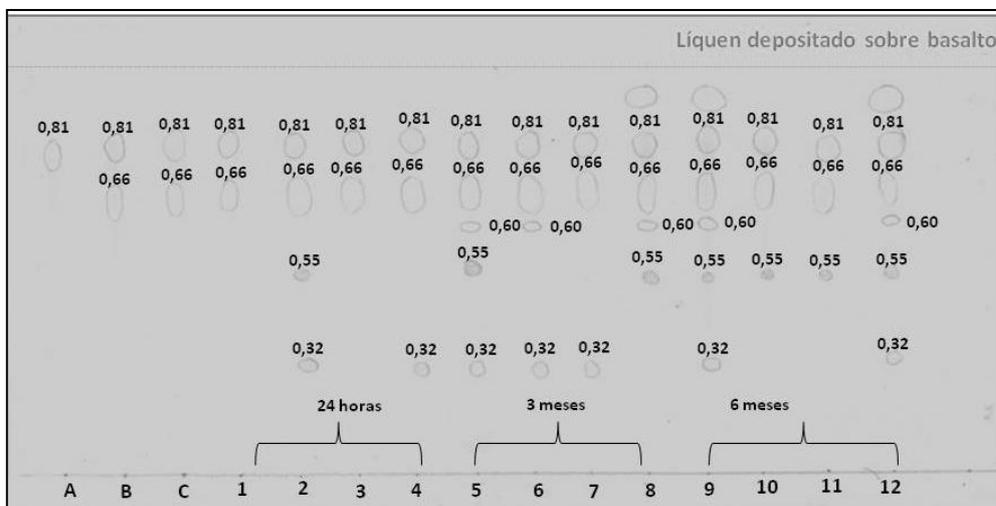
Figura 20: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de líquen depositado sobre granito de Sirinhaém.



Legenda: A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto (controle de campo) de *C. substellata*; C- líquen controle de campo (tempo zero); 1- líquen controle de laboratório/ 24h; 2- líquen sob ureia a 1%/ 24h; 3- líquen sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- líquen sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- líquen controle de laboratório/ 3m; 6- líquen sob ureia a 1%/ 3m; 7- líquen sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- líquen sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- líquen controle de laboratório/ 6m; 10- líquen sob ureia a 1%/ 6m; 11- líquen sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- líquen sob ureia a 0,01%/ 6m.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

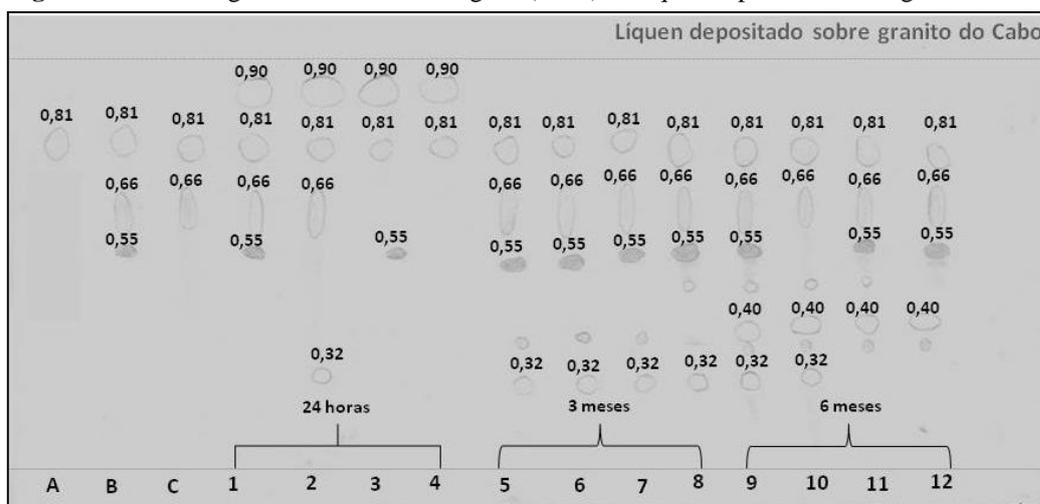
Figura 21: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de líquen depositado sobre basalto.



Legenda: A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto (controle de campo) de *C. substellata*; C- líquen controle de campo (tempo zero); 1- líquen controle de laboratório/ 24h; 2- líquen sob ureia a 1%/ 24h; 3- líquen sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- líquen sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- líquen controle de laboratório/ 3m; 6- líquen sob ureia a 1%/ 3m; 7- líquen sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- líquen sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- líquen controle de laboratório/ 6m; 10- líquen sob ureia a 1%/ 6m; 11- líquen sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- líquen sob ureia a 0,01%/ 6m.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Figura 22: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de líquen depositado sobre granito do Cabo.



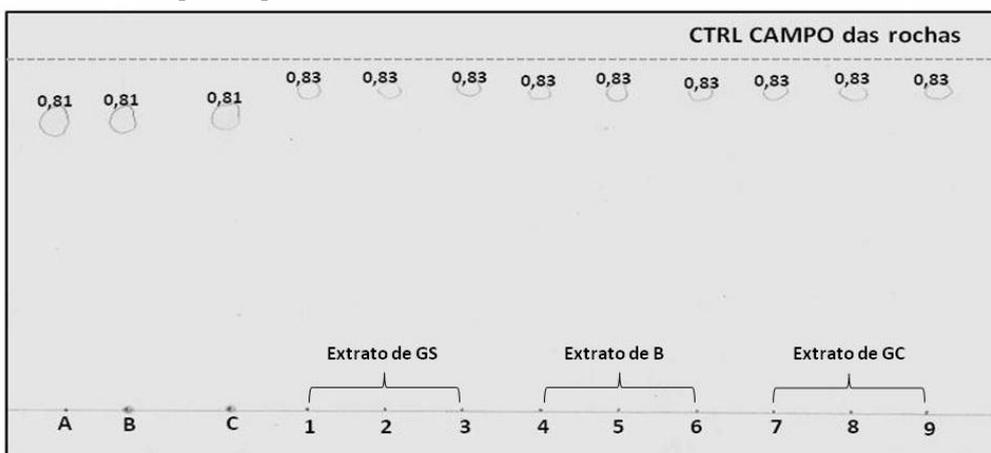
Legenda: A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. stellata*; B- extrato bruto (controle de campo) de *C. stellata*; C- líquen controle de campo (tempo zero); 1- líquen controle de laboratório/ 24h; 2- líquen sob ureia a 1%/ 24h; 3- líquen sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- líquen sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- líquen controle de laboratório/ 3m; 6- líquen sob ureia a 1%/ 3m; 7- líquen sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- líquen sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- líquen controle de laboratório/ 6m; 10- líquen sob ureia a 1%/ 6m; 11- líquen sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- líquen sob ureia a 0,01%/ 6m.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

6.1.1.2 CCD's dos extratos orgânicos do basalto e dos granitos

A CCD das amostras controle de campo (Figura 23) refere-se às amostras de rocha fresca, portanto avaliadas a tempo zero, não tendo sido submetidas a nenhum dos tratamentos (ureia e água deionizada) utilizados nesta pesquisa.

Figura 23: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de extratos orgânicos das amostras rochosas controle de campo (tempo zero).



Legenda: A- Ácido úsnico padrão Merck; B- Ácido úsnico padrão purificado de *C. stellata* (repetição 1); C- Ácido úsnico padrão purificado de *C. stellata* (repetição 2); 1, 2 e 3-extratos orgânicos de granito de Sirinhaém; 4, 5 e 6- extratos orgânicos de basalto; 7, 8 e 9- extratos orgânicos de granito do Cabo.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

É importante salientar que os valores de Rf para uma mesma substância são apresentados na literatura com diferentes valores, a depender dos solventes incorporados durante o processo analítico, das condições de umidade e temperatura do local da realização, do manuseio, entre outros fatores. Sob esta mesma perspectiva, estudos anteriores realizados com USN apontaram a presença deste ácido com Rf 0,94 (PEREIRA, 1998), Rf 0,85 (COSTA, 2003); Rf 0,73 (BARBOSA, 2009) e Rf 0,89 (MARTINS, 2013).

Assim, a identificação do USN nesta pesquisa considerou também a sua coloração característica visualizada em verde-amarelada quando submetida à vaporização de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 10% e aquecimento.

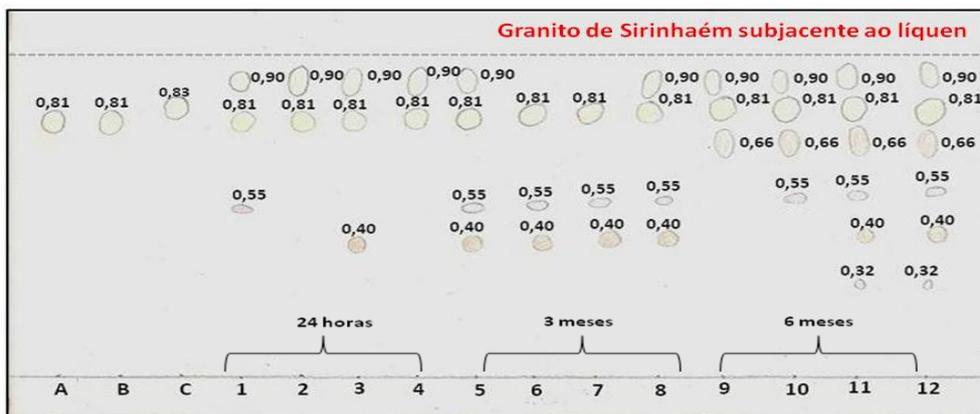
Na figura 23 foi possível notar a presença do USN, principal composto de *C. substellata*, cujas bandas apresentaram valores de Rf 0,81. Tais dados já eram esperados, uma vez que o ponto A corresponde ao USN padrão Merck e os pontos B e C referem-se ao USN purificado do líquen. Em contrapartida, é nítida a ausência deste fenol nas bandas posteriores. Este resultado está atrelado ao fato de todos os pontos de 1 a 9 corresponderem a rochas frescas, analisadas em 3 repetições cada, sem prévio contato com o líquen em estudo, apenas sendo submetidas à extração com solventes orgânicos (éter, clorofórmio e acetona) que foram posteriormente reunidos.

Representada pelo Rf 0,83 ao ser visualizada no comprimento de onda de 366 nm, nesta mesma figura foi encontrada uma substância não identificada. É provável que se trate de um composto presente em rochas ígneas, possivelmente tratando-se de algum ácido orgânico, o qual esteve particularmente presente em todas as amostras aqui analisadas. Desta forma, tomaram-se como parâmetros iniciais de referência e comparação para as demais CCD's, estes materiais.

Nos experimentos apresentados nesta tese, ao ser aplicada na rocha, a ureia volatilizou e ao realizar esta ação ela foi incorporada pelo talo de *C. substellata*, que possivelmente teve a atividade da enzima urease estimulada alterando o desempenho de suas atividades metabólicas, fato observado em comparação com as amostras rochosas de controle de campo e controle de laboratório (Figura 23). Tal interferência no líquen repercutiu nas CCD's através da caracterização diferenciada registrada nas rochas testadas, no que concerne à presença de ácidos orgânicos evidenciados através das manchas nas placas cromatográficas.

De acordo com a figura 24 pode-se inferir que em contato com o líquen, o granito de Sirinhaém apresentou substâncias variadas qualitativamente, condição estimulada pela maior ou menor concentração de ureia, cujas modificações foram observadas ao longo do tempo.

Figura 24: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de granito de Sirinhaém.



Legenda: A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto (controle de campo) de *C. substellata*; C- GS controle de campo (tempo zero); 1- GS controle de laboratório/ 24h; 2- GS sob ureia a 1%/ 24h; 3- GS sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- GS sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- GS controle de laboratório/ 3m; 6- GS sob ureia a 1%/ 3m; 7- GS sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- GS sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- GS controle de laboratório/ 6m; 10- GS sob ureia a 1%/ 6m; 11- GS sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- GS sob ureia a 0,01%/ 6m.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Nota-se que a substância encontrada com Rf 0,83 como apresentado anteriormente na figura 23, agora está localizada apenas no ponto C (Figura 20), correspondendo à rocha bruta sem nenhum contato com o líquen, ao contrário das demais.

Nos outros pontos da figura 24, se tratando da rocha submetida ao contato com líquen *in natura* e com fonte exógena de nitrogênio, percebe-se que o USN está contido tanto nas amostras padrão e controle, quanto em todos os substratos equivalentes aos pontos de 1 a 12.

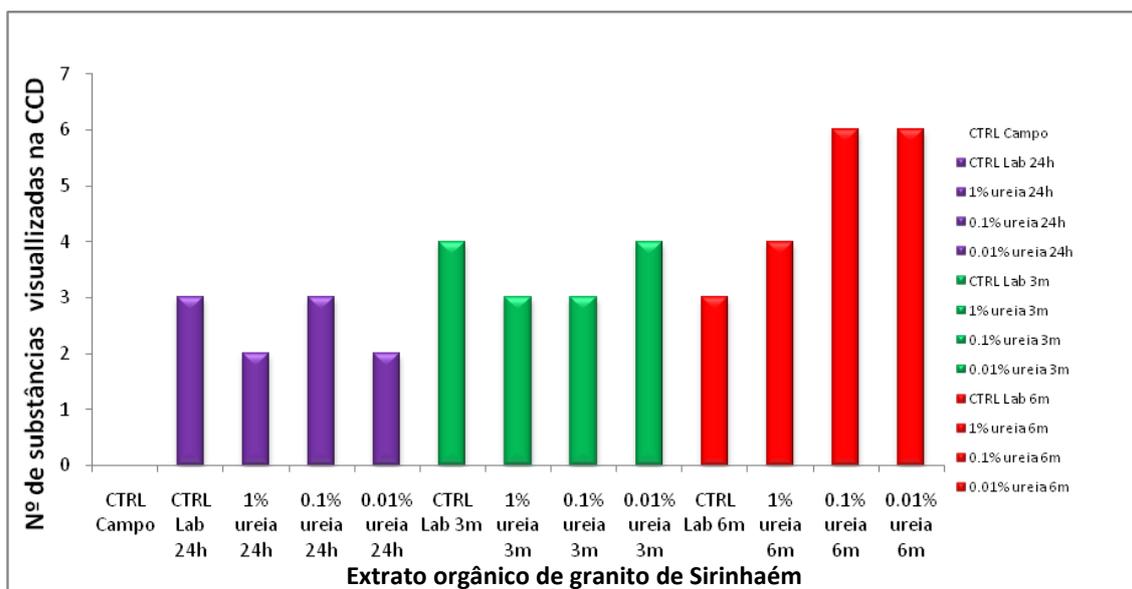
Sobre a mesma figura em discussão, foram visualizadas bandas adicionais, possivelmente tratando-se de substâncias minoritárias da espécie, a exemplo dos ácidos estítico (Rf 0,40) nos pontos 3, 5, 6, 7, 8, 11 e 12 e norstítico (Rf 0,32) nos pontos 11 e 12, como mencionam Ahti *et al.* (1993) ao identificá-las em líquens em condições naturais. Os mesmos autores afirmam que além destes fenóis, também podem ser encontrados em compostos orgânicos de *C. substellata* coletada na região Nordeste do Brasil, os ácidos criptoestítico e o conortítico.

Percebe-se que em todas as amostras de 24 horas e de 6 meses no controle de laboratório de 3 meses, surgiram bandas com Rf 0,90 indicando provavelmente o USN na sua forma reduzida sugerindo alteração na biossíntese do seu principal composto.

Com o passar do tempo desde o início da montagem dos experimentos, é notável, como pode ser observado na figura 24, que a variação quantitativa de bandas evidenciadas nas CCD's se deu de forma crescente das 24h aos 6 meses. Isto confirma que houve percolação dos metabólitos do líquen para a rocha. Demonstra ainda a tentativa de sobrevivência diante da capacidade de adaptação que estes organismos têm às novas condições ambientais que foram impostas, diferentes daquelas em que se encontravam em ambiente natural.

Fazendo uma análise mais detalhada em função das concentrações de ureia, tomaram-se como base os gráficos gerados. No gráfico representado pela figura 25, os estudos com granito apontaram que principalmente a partir dos 3 meses a ureia se tornou mais eficaz embora sua atuação tenha ocorrido de maneira ainda mais diferenciada aos 6 meses. Neste mês, comparado com a amostra controle de laboratório aos seis meses (ponto 9 da figura 24), uma banda adicional foi encontrada em comum para as três concentrações de ureia nos pontos 10, 11 e 12 da mesma figura.

Figura 25: Evolução quantitativa (unidade) de metabólitos de *C. substellata* percolados para o granito de Sirinhaém ao ser mantido em sistema fechado com adição de fonte nitrogenada durante 6 meses.

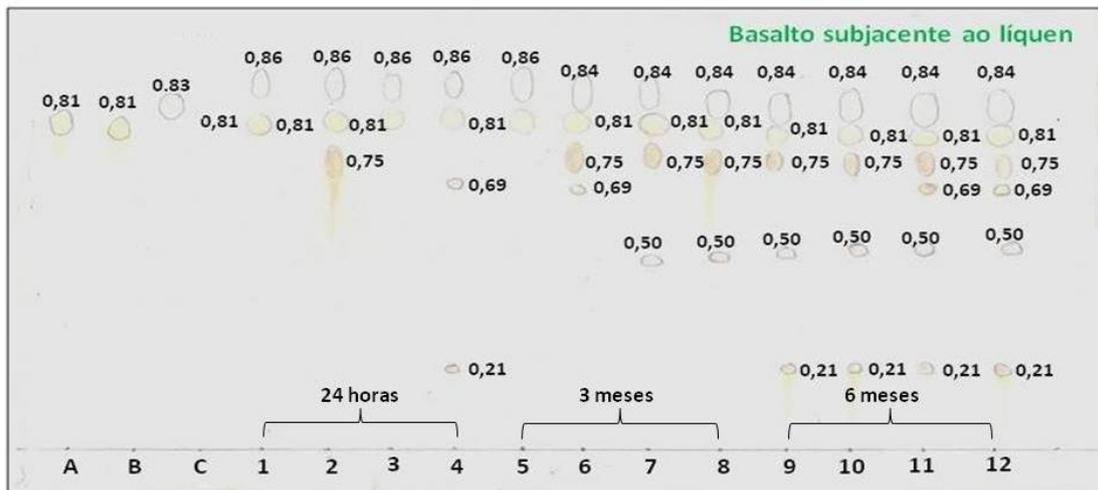


Legenda: Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab).

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Quanto ao basalto representado na figura 26, este apresentou maior número quando comparado com os dados da CCD do granito de Sirinhaém (Figura 24).

Figura 26: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de basalto.



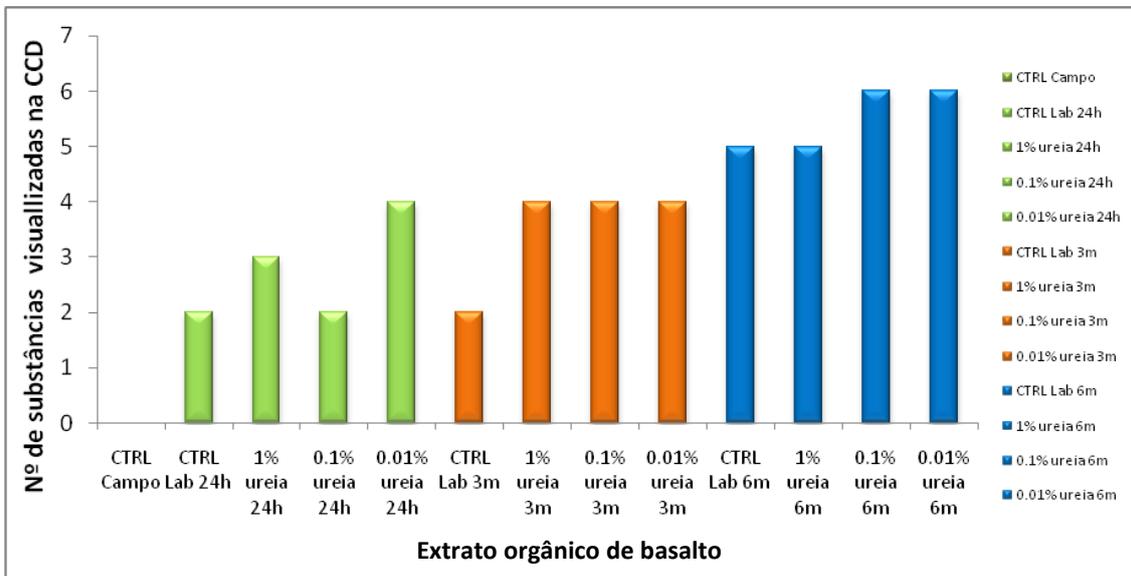
Legenda: A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto de *C. substellata*; C- Basalto controle de campo (tempo zero); 1- Basalto controle de laboratório/ 24h; 2- Basalto sob ureia a 1%/ 24h; 3- Basalto sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- Basalto sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- Basalto controle de laboratório/ 3m; 6- Basalto sob ureia a 1%/ 3m; 7- Basalto sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- Basalto sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- Basalto controle de laboratório/ 6m; 10- Basalto sob ureia a 1%/ 6m; 11- Basalto sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- Basalto sob ureia a 0,01%/ 6m.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

A percolação de metabólitos de *C. substellata* para o basalto foi verificada já a partir das 24h (pontos 1, 2, 3 e 4), configurando-se de forma crescente ao passo que se direcionava ao fim dos experimentos como demonstrado na figura 27. Ainda às 24h observa-se que fenóis diferentes do USN começam a ser produzidos na amostra controle de laboratório, nas que receberam 1% de ureia e, principalmente nas de 0,01% deste elemento (Figura 26). Esta última concentração proporcionou o surgimento de produtos, podendo os mesmos terem resultado da síntese do USN, ou produto de degradação. Substância desta natureza também foi observada por Pereira (1998), que através de CCD sugeriu ser a banda de Rf superior o USN, a sua forma reduzida.

Aos 3 meses não houve alteração no basalto na quantidade de bandas evidenciadas para a amostra controle de laboratório em comparação com a mesma coletada no período de 24h. Porém, diferente desta, todos os exemplares desta rocha que foram incubados com ureia apresentaram diversidade e aumento gradual no número de substâncias resultantes do metabolismo secundário do líquen analisado (Figura 27).

Figura 27: Evolução quantitativa (unidade) de metabólitos de *C. substellata* percolados para o Basalto ao ser mantido em sistema fechado com adição de fonte nitrogenada durante 6 meses.

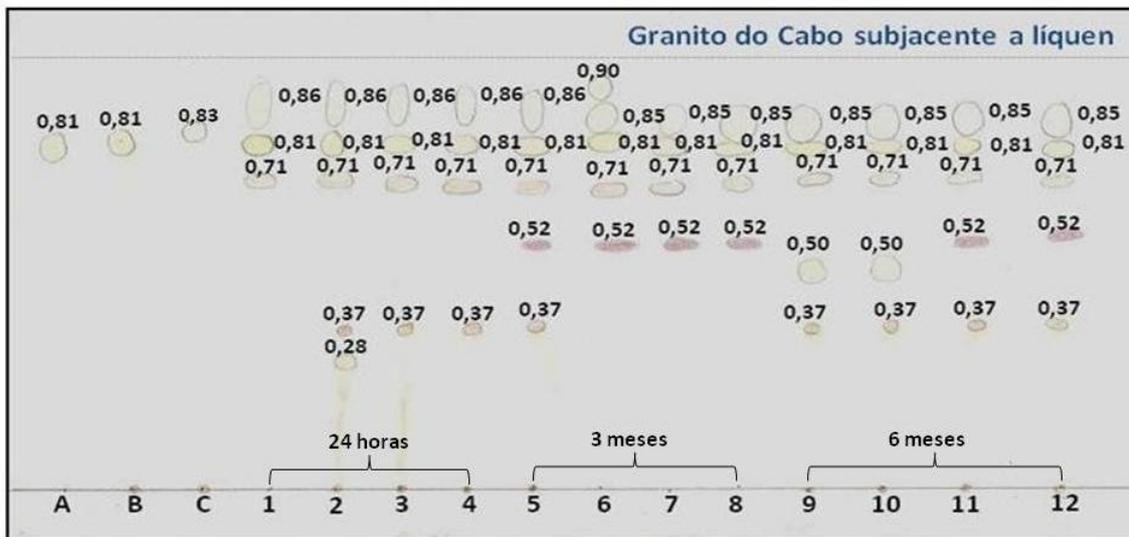


Legenda: CTRL- Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab).

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Ao final dos 6 meses os dados da CCD referentes ao basalto apontaram para a existência de uma substância adicional, com Rf 0,69 nos pontos 11 e 12, sendo uma resposta à ureia a 0,1% e 0,01%, respectivamente (Figura 26).

Figura 28: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) de granito do Cabo.



Legenda: A- Ácido úsnico padrão purificado de *C. substellata*; B- extrato bruto de *C. substellata*; C- granito do Cabo controle de campo (tempo zero); 1- granito do Cabo controle de laboratório/ 24h; 2- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 24h; 3- granito do Cabo sob ureia a 0,1%/ 24h; 4- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 24h; 5- granito do Cabo controle de laboratório/ 3m; 6- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 3m; 7- granito do Cabo sob ureia a 0,1%/ 3m; 8- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 3m; 9- granito do Cabo controle de laboratório/ 6m; 10- granito do Cabo sob ureia a 1%/ 6m; 11- granito do Cabo sob ureia a 0,1%/ 6m; 12- granito do Cabo sob ureia a 0,01%/ 6m.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Destaca-se nesta pesquisa que os dados obtidos através das CCD's do granito do Cabo (Figura 28) indicaram o maior número de compostos percolados diante dos resultados de granito de Sirinhaém e basalto.

Como nas outras rochas, a íntima relação existente entre o líquen com seu substrato (granito do cabo) também ficou registrada para esta rocha desde as primeiras 24h do início dos experimentos.

Foi encontrado na placa cromatográfica correspondente a esta rocha (Figura 28) o maior número total de substâncias, possivelmente se tratando do USN na sua forma reduzida, verificado através da demarcação de bandas com Rf's superiores ao do USN (0,85; 0,86 e 0,90).

Costa (2003) identificou substância semelhante acima do valor do USN, com Rf 0,86 para amostras de basalto submetidas a este fenol da mesma espécie liquênica, no período de 24h até 2 meses. Similaridades foram averiguadas nos estudos realizados com o basalto e o granito do Cabo da pesquisa corrente, cujas bandas persistiram do início ao fim dos experimentos em ambos os casos.

Sobre os inúmeros Rf's identificados nas amostras de granito do Cabo com valores inferiores a 0,81 (USN padrão e extrato bruto de *C. substellata*) é possível afirmar que possam se tratar de produtos de degradação deste fenol, como o floroglucinol e/ ou o β metil orcinol carboxilato.

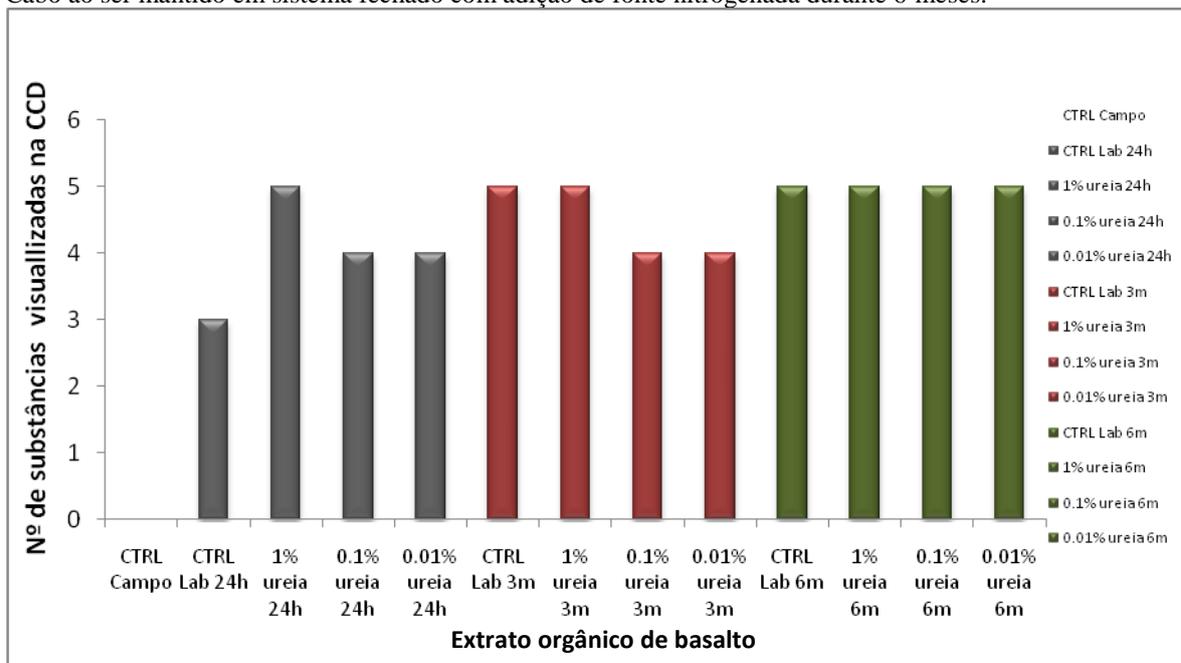
Baseado nestes fundamentos é possível que a mineralogia das rochas testadas nesta tese, somada ao fator ureia, tenha exercido alguma influência no comportamento do líquen. Diante destas circunstâncias é possível afirmar que provavelmente a produção dos metabólitos liquênicos de *C. substellata* foi impulsionada pelos dois fatores recém-mencionados.

Desta maneira, foi possível notar pelos gráficos resultantes das CCD's anteriormente referidos, que o comportamento verificado para o granito de Sirinhaém e o basalto aponta para uma interação gradual. Ela ocorreu de maneira crescente com as substâncias do líquen iniciando sua percolação nas primeiras 24h da montagem dos experimentos.

Para o granito do Cabo desde as 24h foi detectado um significativo número de compostos quantificados no substrato, cujo valor se manteve sempre superior à amostra correspondente ao controle de laboratório, durante os 6 meses de estudo (Figura 29).

Este comportamento não foi igualmente encontrado para o granito de Sirinhaém e para o basalto (Figuras 25 e 27, respectivamente), cujos valores incrementados com ureia em alguns momentos mantiveram-se acima ou abaixo daquele observado nos seus controles de laboratório.

Figura 29: Evolução quantitativa (unidade) de metabólitos de *C. substellata* percolados para o granito do Cabo ao ser mantido em sistema fechado com adição de fonte nitrogenada durante 6 meses.



Legenda: CTRL- Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab).

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

A composição mineral do substrato afeta o líquen ao captar diretamente elementos do substrato. Sobre este assunto, Loppi *et al.* (1999), em seus estudos, consideraram que existia uma elevada correlação entre as concentrações de elementos litogênicos como Al, Fe e Ti nos líquens, cujo quantitativo era parcialmente proveniente do substrato rochoso.

Discussões desta natureza foram realizadas por Lee e Parsons (1998) ao investigarem os mecanismos de atuação do líquen crustoso *Rhizocarpon geographicum* sobre granito subjacente a ele, coletados na Inglaterra. Pretendeu-se, na ocasião, observar o delineamento dos intemperismos biomecânico e bioquímico. A conclusão evidenciou que nos grãos de biotita encontrados na interface do líquen, estavam ausentes os cátions K e Fe que provavelmente foram removidos, permanecendo a sílica.

Baseado nestes fundamentos é possível que a mineralogia das rochas testadas nesta tese, somada ao fator ureia, tenha exercido alguma influência no comportamento

do líquen. Diante destas circunstâncias pode-se afirmar que a produção dos metabólitos líquênicos de *C. substellata* foi impulsionada pelos dois fatores recém-mencionados. Segundo Blanco *et al.* (1984 *apud* XAVIER-FILHO *et al.*, 2006), a hidrólise da ureia produz dióxido de carbono que é usado para sintetizar fenóis. Na natureza, todos os elementos constituintes do ecossistema estão, de alguma forma, relacionados entre si e entre os demais componentes. O mesmo pode ser afirmado sobre os líquens que foram utilizados nesta pesquisa, cuja produção de metabólitos passou a estar condicionada pelas novas características físico-químicas fornecidas pelo meio *in vitro*.

Em função dos resultados apresentados nos ensaios laboratoriais, através das CCD's foi demonstrado que desde às 24h do início dos experimentos houve interação entre líquen e rocha impulsionada pela adição de ureia.

As CCD's realizadas com extratos rochosos submetidos a tratamento com ureia nas concentrações 1%; 0,1% e 0,01% apresentaram presença de USN e outras substâncias. Como resultado, os fenóis produzidos por *C. substellata* foram repassados para as rochas subjacentes. Tal comportamento foi observado tanto nos extratos obtidos das rochas posicionadas por baixo do líquen tratado (líquen+ rocha+ ureia + água deionizada), quanto nos controles de laboratório (líquen + rocha + água deionizada).

Ainda em relação às amostras incubadas com tratamentos de ureia, foi verificado que as interações se configuraram em intensidades diferentes, porém com comportamento semelhante entre os extratos rochosos avaliados. No meio ambiente, ao ser incorporada pelo líquen a ureia é sintetizada por ambos os biontes liquenizados, por fungos e algas liquenizados.

Análises de exposição de talos líquênicos de *Cladonia verticillaris* à luminosidade, constataram que a atividade da enzima urease está relacionada de forma direta e proporcional à produção de fenóis (VASCONCELOS, 2010). Avaliando a influência de dois inibidores de urease, na cultura de aveia, Gans *et al.* (2006) verificaram que os mesmos reduziram as perdas de N por volatilização de amônia e aumentaram o rendimento da aveia, quando comparado à ureia comum.

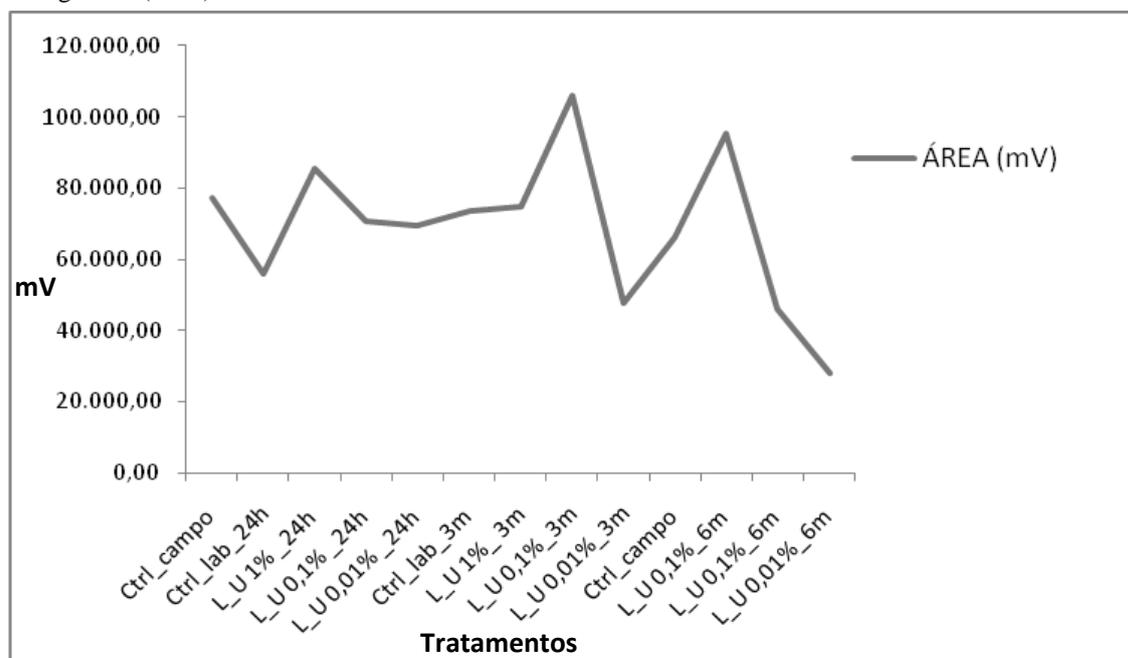
Tal condição instiga a pensar que a urease de *C. substellata* pode ter sido ativada, fato que poderá ser elucidado em estudos futuros de aprofundamento. Esta enzima é induzida pela uréia em várias espécies líquênicas, como *Evernia prunastri* (ESTÉVEZ; VICENTE, 1976), *Lobaria pulmonaria* (VICENTE *et al.*, 1978), *Parmelia roystonea* (XAVIER FILHO; VICENTE, 1978) e *Cladonia verticillaris* (VICENTE;

XAVIER FILHO, 1979). Em trabalho realizado por Vasconcelos (2013), foram analisados os mecanismos de captação de fonte nitrogenada pelo líquen *Cladonia verticillaris*. A autora comprovou que as diferenças encontradas entre ureia captada (que desaparece do meio) e ureia retida pelos talos, implica necessariamente que os talos do líquen incorporam eficientemente este nutriente em seu metabolismo para transformá-lo rapidamente em outros produtos. Com base nas informações contidas nas CCD's, pode-se concluir, em termos qualitativos, que a percolação de USN e outros compostos resultantes das atividades líquênicas de *C. substellata* promoveram a interação com as rochas magmáticas coletadas do litoral de Pernambuco.

6.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Baseado nos valores de tempo de retenção (TR) e da área do pico expostos nas CLAE's (Anexo A) foram organizadas tabelas (Anexo B) e posteriormente gráficos (Figuras 30, 31 e 32). De maneira geral, os dados evidenciaram oscilações dos valores das áreas dos picos, permitindo afirmar que o úsnico foi produzido pela *Cladonia substellata* em quantitativo diferente, a depender dos tratamentos (com ureia, ou sem ureia) aos quais rochas e líquens foram sujeitos.

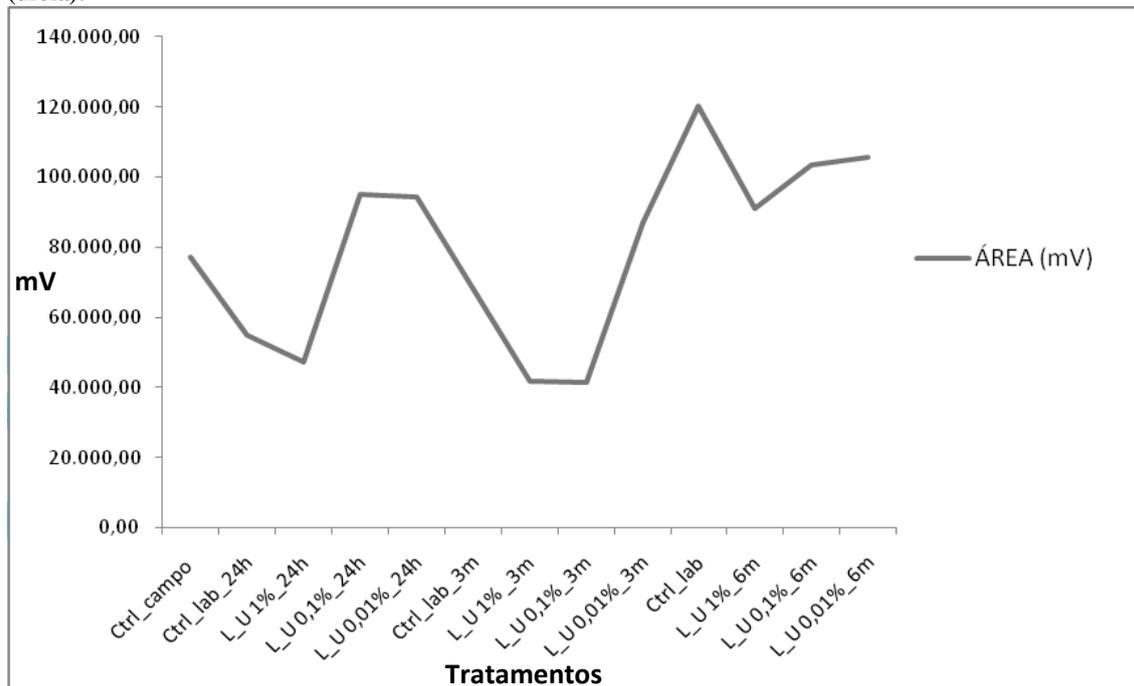
Figura 30: Identificação de ácido úsnico com base nos valores de áreas dos picos (mV), correspondentes às amostras líquênicas de *C. substellata* depositadas sobre granito de Sirinhaém, diante da ação de fonte nitrogenada (ureia).



Legenda: Ctrl- controle; lab- laboratório; L- líquen; U- ureia; h- horas; m- meses.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

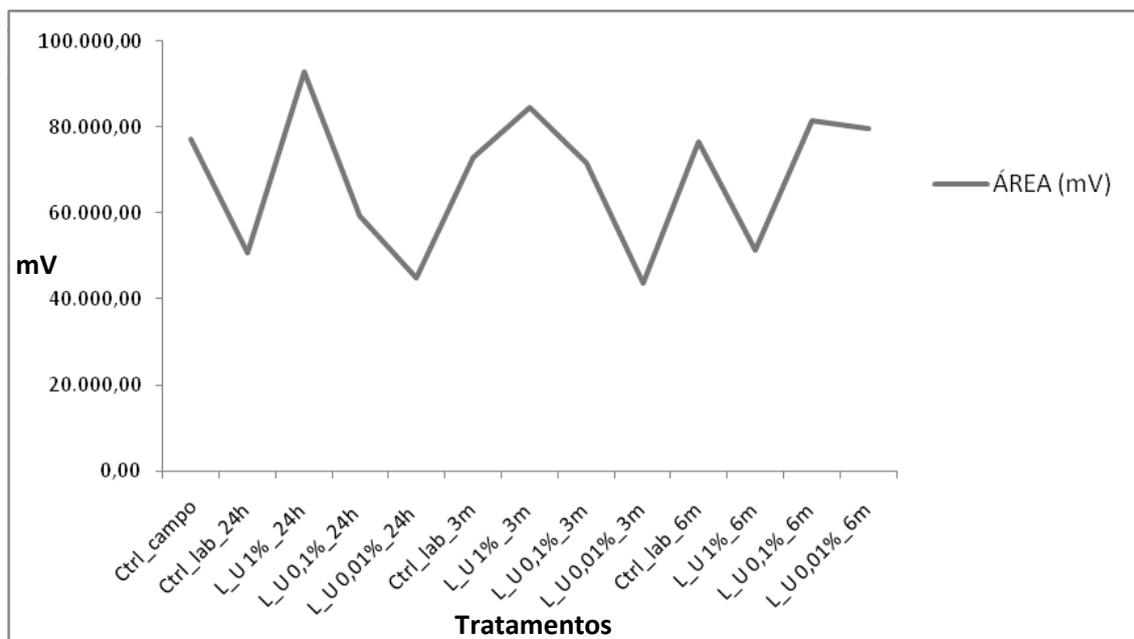
Figura 31: Identificação de ácido úsnico com base nos valores de áreas dos picos (mV), correspondentes às amostras líquênicas de *C. substellata* depositadas sobre basalto, diante da ação de fonte nitrogenada (ureia).



Legenda: Ctrl- controle; lab- laboratório; L- líquen; U- ureia; h- horas; m- meses.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Figura 32: Identificação de ácido úsnico com base nos valores de áreas dos picos (mV), correspondentes às amostras líquênicas de *C. substellata* depositadas sobre granito do Cabo, diante da ação de fonte nitrogenada (ureia).



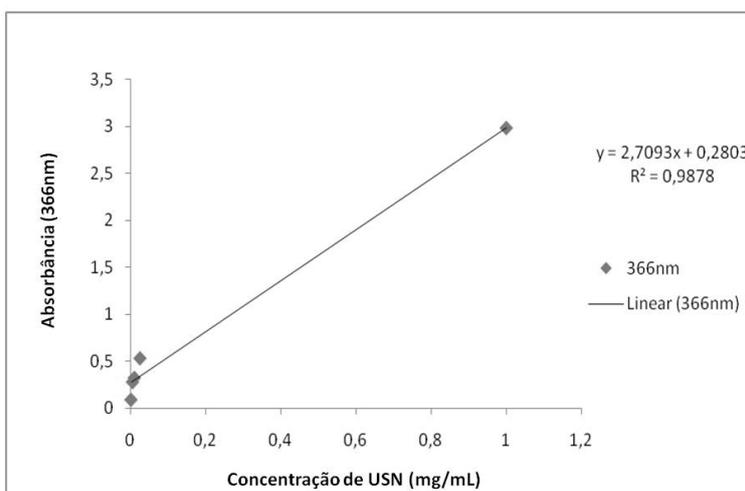
Legenda: Ctrl- controle; lab- laboratório; L- líquen; U- ureia; h- horas; m- meses.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

6.1.3 Espectrofotometria do basalto e dos granitos

O uso do espectrofotômetro proporcionou a quantificação de fenóis totais de *C. substellata* que foram encontrados no substrato rochoso. O objetivo da utilização deste equipamento foi a possibilidade de correlacionar seus dados com os das informações qualitativas fornecidas pelas CCD's e pela CLAE (identificação de ácido úsnico) a fim de elucidar a atuação biogeoquímica de *C. substellata* sobre rochas ígneas em laboratório. Na figura 33 está exposta a curva de calibração realizada com extratos orgânicos das rochas ígneas aqui investigadas.

Figura 33: Curva de calibração do ácido úsnico (USN).



Elaboração: Herika Barbosa e Bárbara Silva, 2013.

Na presente pesquisa, a equação da reta com esta substância orgânica, obtida por regressão linear apresentou $R^2 = 0,9878$ para o USN, o que é considerado um bom índice de correlação. Valor aproximado foi encontrado por Barbosa (2009) constando o $R^2 = 0,9968$. Na equação da reta $Y = 2,7093x + 0,2803$, x foi substituído pelo valor gerado pelo espectrofotômetro, sendo possível ao final a quantificação de fenóis totais percolados para os substratos (Figura 33).

Como pode-se observar nas tabelas 4, 5 e 6, alguns exemplares de extratos orgânicos das rochas ao serem submetidos à espectroscopia, devido à baixa concentração apresentada por alguns extratos provenientes das rochas ficaram impossibilitadas de serem inferidas porque o aparelho não é capacitado diante de tais condições. Para estes, devido a não quantificação de fenóis, não foi realizada representação gráfica, sendo atribuído valor nulo (-). O valor zero encontrado que caracterizou todas as amostras controle de campo (Tabelas 4, 5 e 6) é justificável, pois

refere-se às rochas em situação prévia a tratamentos laboratoriais e o mesmo foi apontado pelas cromatografias a elas referentes (Figuras 24, 26 e 28).

Tabela 4: Quantidade em $\mu\text{g}/\text{mL}$ de fenóis totais encontrados no granito de Sirinhaém no decorrer de 6 meses.

Amostras analisadas	24h- $\mu\text{g}/\text{mL}$	7d- $\mu\text{g}/\text{mL}$	3m- $\mu\text{g}/\text{mL}$	6m- $\mu\text{g}/\text{mL}$
GS Ctrl Campo	0	0	0	0
GS Ctrl Lab.	-	0,95	0,34	0,85
GS Ureia 1%	-	1,28	0,64	0,83
GS Ureia 0,1%	-	1,11	1,52	1,62
GS Ureia 0,01%	-	1,31	1,63	0,64

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Legenda: G- granito de Sirinhaém; CTRL- Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab).

Apesar de serem organismos que se adaptam às mais variadas condições ambientais, os líquens produzem fenóis em intensidades diferenciadas a depender dos fatores impostos pelo meio. Estas condições os levarão a ter uma síntese impulsionada positiva ou negativamente de acordo com os elementos externos incidentes sobre eles.

Silva (2013), ao investigar como o líquen *Cladonia verticillaris* reagia diante da sua exposição a Sulfato de Alumínio, Policloreto de Alumínio e Formaldeído em condições de laboratório, concluiu que houve uma diminuição na produção de clorofila, aumento na produção de fenóis totais. Por outro lado, foi identificada uma interrupção da síntese do ácido fumarprotocetrárico, seu principal composto (FUM), associado a um acúmulo de produtos intermediários de sua síntese, sobretudo o ácido protocetrárico (PRO) e compostos degradados.

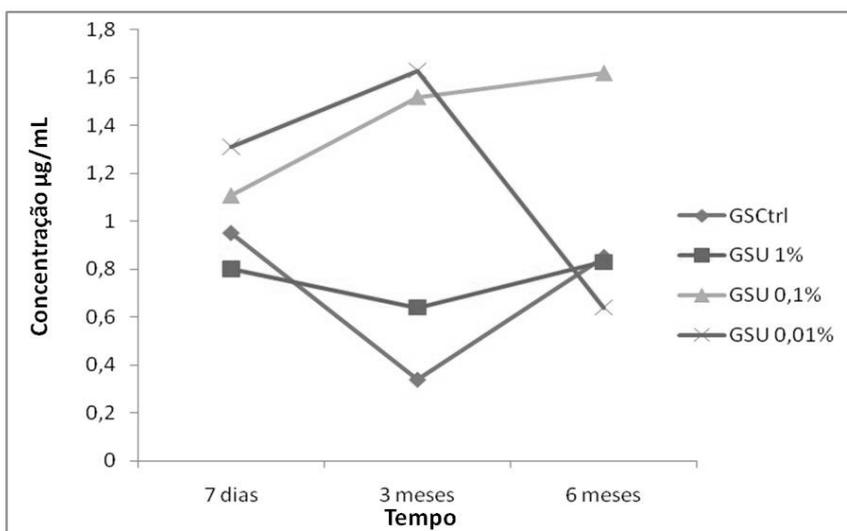
Nota-se nas figuras 34, 35 e 36 que a produção de fenóis totais ocorreu tanto no grupo controle de laboratório, quanto naqueles que foram expostos à fonte nitrogenada (ureia), embora tenham sido mais perceptíveis dos 7 dias em diante.

Normalmente os líquens vivem em substratos pobres em nitrogênio (BRODO *et al.*, 2001) como solos arenosos ou rocha nua e por isso muitas espécies desenvolvem mecanismos para sobreviverem aos baixos níveis deste nutriente. Estes seres vivos têm a capacidade de absorver água e minerais dissolvidos através do seu talo e para isto eles

não necessitam de raízes ou estruturas especiais que promovam a absorção (BRODO *et al.*, 2001). Partindo desta premissa, para as primeiras 24h de incubação do granito de Sirinhaém com talos de *C. substellata* em contato com tratamentos nitrogenados, verificou-se que os índices de absorbância das substâncias liquênicas foram muito baixos, não permitindo que fossem quantificados no espectrofotômetro.

Portanto, embora na cromatografia correspondente (Figura 24) tenha evidenciado a presença de três compostos liquênicos no Granito de Sirinhaém neste período, a relação quantitativa estabelecida entre rocha-líquen não foi significativa até então. Tal fato provavelmente ocorreu devido à mudança brusca do líquen da sua retirada do seu local de origem, ao transplante para uso no laboratório, o que demandou uma necessidade de adaptação da espécie. Neste período, também não foi encontrado valor significativo de fenóis no granito de Sirinhaém, para as amostras controle de laboratório.

Figura 34: Concentração em $\mu\text{g/mL}$ do USN nos extratos orgânicos de granito de Sirinhaém submetidos ou não à ureia.



Legenda: GSCtrl-granito de Sirinhaém controle de laboratório; GSU-granito de Sirinhaém+ureia.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Após alguns dias em processo adaptativo no laboratório, a interação de *C. substellata* com o granito de Sirinhaém começou a se configurar, de forma mais expressiva, a partir do sétimo dia. Neste período, no material controle de laboratório do Granito de Sirinhaém notou-se que o líquen somente com a mediação de água deionizada, já foi capaz de liberar compostos. Os teores de substâncias percoladas para o material controle apresentaram comportamento oscilante durante todo o experimento, finalizando no sexto mês com produção em nível crescente.

Cabe destacar que as diferentes concentrações de ureia utilizadas influenciaram visivelmente na produção das substâncias pelo líquen, fato confirmado pelo quantitativo encontrado nas amostras. Também no sétimo dia, foi constatado ainda que quanto menor a concentração da ureia (0,01%) maior foi a quantidade de fenóis encontrados nos extratos orgânicos das rochas.

No terceiro mês, período onde se obteve os maiores picos de concentração de fenóis sobre granito de Sirinhaém, no gráfico (Figura 34) foi possível visualizar que as amostras incubadas com ureia demonstraram maior quantidade de substância liquênica, cujas linhas mantiveram-se acima da amostra controle. Para esta rocha, o terceiro mês foi o que promoveu maior percolação de material 1,52 $\mu\text{g/mL}$ e 1,63 $\mu\text{g/mL}$ para ureia nas concentrações 0,1% e 0,01%, respectivamente. Isto corrobora a importância do nitrogênio nas atividades ecossistêmicas, através da influência da ureia sobre o metabolismo liquênico e a sua eficiência quanto menor é sua concentração.

Provavelmente devido ao longo tempo a que ficou sujeito às condições controladas em laboratório, houve um sutil decréscimo no valor total de compostos encontrados nos substratos no sexto mês (Figura 34), principalmente na concentração 0,01%. Ainda assim, se comparado com todo o período de análise, pode-se afirmar que a relação líquen-rocha manteve-se estabelecida.

Ao analisar a atuação de fonte exógena de nitrogênio sobre milonito, Barbosa (2010) apontou ser este elemento na concentração de 0,01% o principal indutor de um incremento na produção de USN sobre esta rocha. Ao longo dos meses também foi concluído que a quantidade de ureia era inversamente proporcional à quantidade de metabólitos repassados para o substrato.

Avaliando a interferência da exposição à fonte exógena, neste caso radiação gama sobre espécies produtoras de ácido úsnico, Bjerke *et al.* (2005) consideraram que os efeitos da radiação UV-B provavelmente apresentaram um gradual declínio devido à associação a longos períodos secos e tempo ensolarado. Na ocasião também afirmaram que a produção de clorofila diminuiu, dando ênfase à sazonalidade neste processo.

No mesmo eixo temático, ao pesquisar sobre a influência de radiações gama e ultravioleta sobre *Cladonia verticillaris*, Silva (2011) demonstrou que no início dos experimentos o líquen apresentou altos níveis de substâncias produzidas. Porém, com o passar do tempo este quantitativo tendeu a diminuir, provavelmente resultante do comportamento de defesa diante das condições laboratoriais.

De acordo com a tabela 5 é possível ver em algumas situações a ausência de fenóis, principalmente às 24h e 7 dias de experimento, período em que a espécie provavelmente estaria se ajustando às condições de laboratório. Ainda assim, às 24h foi quantificado na amostra rochosa que recebeu 1% de ureia, o teor de 2,81µg/mL de compostos orgânicos provenientes do líquen. Porém, para esta mesma concentração de ureia, a produção metabólica de *C. substellata* foi praticamente interrompida sendo sua atividade retomada aos 7 dias, sequenciada por níveis decrescentes à medida que se direcionava para o final dos experimentos.

Tabela 5: Quantidade em µg/ mL de fenóis totais encontrados no basalto (B) no decorrer de 6 meses. B-basalto; Controle (CTRL); horas (h); meses (m); laboratório (Lab).

Amostras analisadas	24h-µg/ mL	7d-µg/ mL	3m-µg/ mL	6m-µg/ mL
B Ctrl Campo	0	0	0	0
B Ctrl Lab.	1,20	-	0,42	0,41
B Ureia 1%	2,81	-	0,51	0,45
B Ureia 0,1%	-	0,77	0,54	0,53
B Ureia 0,01%	-	-	0,66	0,73

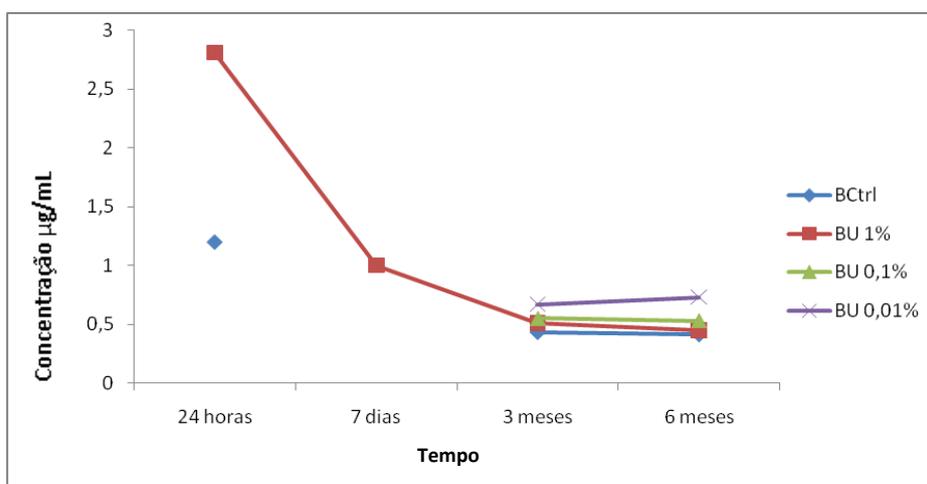
Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

A alta produção observada com 1% de ureia no momento inicial da pesquisa (Figura 35) pode ter causado excesso e saturação no talo diante da fonte nitrogenada adicionada. Tal condição proporcionou uma diminuição da produção fenólica nas amostras rochosas correspondentes aos meses posteriores, visualizados através de uma reta decrescente.

Segundo Henriksson (1957 *apud* TIGRE, 2014), a amônia e outros produtos nitrogenados alcalinos derivados de ficobiontes dos líquens podem aumentar a solubilidade dos compostos liquênicos.

Na natureza, os nutrientes presentes no solo ao volatilizarem são incorporados por vários seres vivos, entre eles, os líquens. Estes elementos influenciam direta ou indiretamente no metabolismo destes organismos, promovendo uma maior produção de seus compostos.

Figura 35: Concentração em $\mu\text{g/mL}$ do USN nos extratos orgânicos de basalto submetidos ou não à uréia.



Legenda: BCtrl-basalto controle de laboratório; BU-basalto+ureia.

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Para as concentrações 0,1% e 0,01% (Figura 35) as interações ocorreram, como demonstrado qualitativamente através da CCD do basalto (Figura 26), porém em termos quantitativos, estas só foram identificadas a partir dos três meses.

Em ambas as concentrações, para os três e seis meses, não foi verificada grande oscilação para os dados de concentração fenólica obtidos, os quais mantiveram os valores muito próximos. O mesmo foi verificado ao se comparar uma concentração com a outra, cujos quantitativos também se mantiveram com valores aproximados.

Embora tenha ocorrido em intensidade aparentemente menor que a observada no granito de Sirinhaém, é visível que a percolação dos fenóis previamente identificados nas CCD's para o basalto (Figura 26), esteve presente ao longo dos experimentos, deixando a rocha suscetível às ações biogeoquímicas dos compostos de *C. substellata*.

Dentre todas as rochas testadas, o granito do Cabo foi a que teve o maior número de fenóis com possibilidade de percolação. Inclusive, para todas as amostras de 24h (Tabela 6) referentes ao controle de laboratório e às tratadas com ureia, foram encontrados valores representativos cujas médias ficaram acima dos obtidos nas outras rochas (Tabelas 4 e 5).

Tabela 6: Quantidade em $\mu\text{g}/\text{mL}$ de fenóis totais encontrados no granito do Cabo no decorrer de seis meses.

Amostras analisadas	24h- $\mu\text{g}/\text{mL}$	7d- $\mu\text{g}/\text{mL}$	3m- $\mu\text{g}/\text{mL}$	6m- $\mu\text{g}/\text{mL}$
GC Ctrl Campo	0	0	0	0
GC Ctrl Lab.	1,20	1,11	1,23	0,95
GC Ureia 1%	2,81	1,21	1,29	0,91
GC Ureia 0,1%	0,68	-	0,82	0,71
GC Ureia 0,01%	1,06	-	0,88	0,95

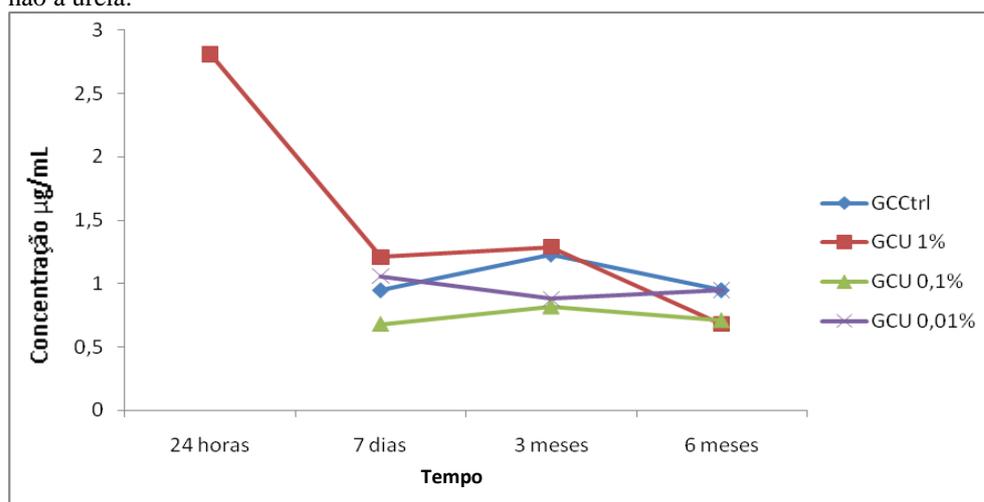
Legenda: GC- granito do Cabo; Controle (Ctrl); Laboratório (Lab).

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Com isso é possível notar que o início do experimento com o granito do Cabo foi caracterizado por um valor acentuado, igual ao encontrado no basalto para o mesmo período (2,81 $\mu\text{g}/\text{mL}$).

Ambas as rochas mantiveram seus comportamentos semelhantes quanto à percolação de fenóis para seus substratos. Da mesma maneira, a partir dos 7 dias a reta continuou ascendendo, porém aos 6 meses já se observa uma sutil decadência possivelmente condicionada pelo tempo de incubação.

Figura 36: Concentração em $\mu\text{g}/\text{mL}$ do USN nos extratos orgânicos de granito do Cabo submetidos ou não à uréia.



Legenda: GCCtrl- granito do Cabo controle de laboratório. GCU-granito do Cabo+ureia

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

De maneira geral, para o granito do Cabo, apesar dos índices demonstrados para os dados de ureia terem ficado durante a maior parte dos experimentos com valores

abaixo dos da amostra controle, eles podem ser considerados relevantes uma vez que a produção manteve-se ativa. Este comportamento demonstra que foi promovida a integração entre a rocha com os metabólitos do líquen.

Sabe-se que no meio ambiente os nutrientes disponíveis como fósforo, enxofre, nitrogênio são incorporados pelos seres vivos em proporções variadas, dependendo de suas necessidades morfológicas, fisiológicas, ou ainda diante de condições que exijam adaptação a novas adversidades impostas.

Os líquens são considerados organismos de grande sensibilidade, o que lhes permite interagir com os mais variados elementos dispersos no meio. Neste contexto, podem ser sensíveis a altas dosagens de elementos, entre os quais o nitrogênio de onde capturam ureia presente para ser hidrolisado pelo talo e fornecer esqueletos carbonados (TIGRE, 2014). A mesma autora estudou o efeito de ureia exógena nas concentrações 0,1; 1,0 ou 10,0 g.dm⁻³ no potencial alelopático de *Cladonia verticillaris* sobre a germinação e desenvolvimento inicial de *Lactuca sativa*. Ela constatou que a ureia é uma fonte nitrogenada indispensável para o metabolismo liquênico, porém em altos níveis pode causar efeitos adversos a biota.

De acordo com Syrett (1962 *apud* TIGRE, 2014), o incremento com ureia condiciona uma hidrólise enzimática capaz de produzir CO₂ e amônia que, respectivamente, aceleram a fotossíntese da alga e favorecem a síntese dos aminoácidos. Por sua vez, os aminoácidos são usados para sintetizar fenóis (BLANCO *et al.*, 1984).

Em laboratório pôde-se observar em alguns momentos a tolerância de *C. substellata* às dosagens de 1%, vista de forma mais expressiva no granito de Sirinhaém e no basalto (Figuras 34 e 35, respectivamente) dos sete dias aos seis meses, decorrentes da percolação de metabólitos para a rocha em forma decrescente.

Ao fim dos experimentos para o granito do Cabo (Figura 36), este decréscimo apontou para uma provável diminuição na quantidade de material percolado. É possível que, em condições naturais, o nitrogênio (ureia) cause comportamento similar.

O excesso de fonte de nitrogênio no meio natural normalmente não é considerado um fator positivo para um bom desenvolvimento dos seres vivos. Legaz *et al.* (2006) reportam que qualquer substância em excesso causará interferência negativa, atuando toxicamente quando as concentrações no talo liquênico superam os níveis tolerados.

Pereira (2003) reporta que *in vivo* o ácido úsnico é provavelmente produzido pelos líquens visando sua herbivoria, situação que para a *C. substellata* possivelmente tenha ocorrido devido ao seu transplante do campo ao laboratório, como também pela sua exposição frequente à fonte de nitrogênio.

Particularmente em relação à *C. substellata* utilizada na presente pesquisa, apesar de terem sido tratados sob condições laboratoriais e, portanto, submetidos à situação de estresse, a correlação entre ureia *versus* quantidade de fenóis produzidos foram eficazes e evidentes.

Uma síntese das considerações tecidas sobre as três rochas ígneas, diante do quantitativo de fenóis encontrados nas amostras subjacentes à *C. substellata* apontam que:

- Houve percolação de composto do líquen para as rochas ígneas, sendo estes indícios fortes de interação entre eles;
- As amostras controle de laboratório (GSCtrl; BCtrl e GCCtrl) indicaram presença de fenóis, em sua maioria, independente do tempo de incubação, num quantitativo menor do que as tratadas com ureia;
- A concentração de 1% atuou com picos elevados no basalto e no granito do Cabo às 24h, ao contrário do granito de Sirinhaém que não registrou fenóis neste período. Nas três rochas estudadas foram produzidas substâncias sob esta concentração, e ao final dos seis meses os valores diminuíram gradualmente, exceto para o granito de Sirinhaém que teve sua quantidade de fenóis levemente acentuada (0,83µg/mL), porém se aproximando do valor obtido aos 6 meses para o granito do Cabo (0,91µg/mL);
- Para as amostras submetidas a 0,1% de uréia, durante os 6 meses de experimento, observou-se que estas seguiram a mesma tendência das que foram observadas a 1%, porém, apresentando teores mais baixos de fenóis detectados nas rochas;
- As atividades enzimáticas dependem de uma concentração ótima de precursores, dentre outros fatores. Desta forma, é provável que ao contrário das doses maiores, as concentrações mais baixas da ureia tenham otimizado a biossíntese do USN justificando os resultados considerados satisfatórios, na deposição de fenóis nas rochas, para a maioria das amostras a 0,01% de ureia.

Por fim, através da correlação dos dados de CCD e de espectrofotômetro foi possível comprovar, diante da incorporação diferenciada de fonte exógena de nitrogênio pelo talo de *C. substellata*, que os metabólitos desta espécie foram repassados também em proporções variadas para os substratos rochosos.

A produção de fenóis da *C. substellata* foi estimulada pelas concentrações de ureia (1%; 0,1% e 0,01%) ao micro sistema elaborado em laboratório. Como resposta à adição deste nutriente, observou-se que a quantidade de fenóis totais produzida foi influenciada e potencializada. Tal configuração contribuiu para que os ácidos liquênicos, responsáveis pela quelação com minerais, percolassem em taxas diferenciadas, porém significantes para o estabelecimento desta relação.

Assim, fica aqui evidenciada a interação de metabólitos liquênicos com minerais de granito de Sirinhaém, basalto e granito do Cabo e sua relevância nos estágios iniciais de pedogênese.

6.2 Efeitos de nitrogênio orgânico (ureia) sobre a estrutura externa do líquen e vitalidade de suas algas

Devido à sua sensibilidade às condições ambientais, a *C. substellata* foi utilizada nesta pesquisa como ferramenta de biomonitoramento (MITCHELL *et al.*, 2005; JOVAN; MCCUNE, 2006) avaliando interferências causadas pela adição de diferentes teores de ureia volatilizados dos substratos de rochas ígneas durante 6 meses de incubação, como fator de contribuição para sua degradação química, a partir de uma maior produção do USN.

A metodologia utilizada foi o emprego de talos liquênicos expostos a diferentes dosagens de ureia e coletados às 24 horas, 3 meses e 6 meses para imersão em corantes Azul de Evans-AE, com a finalidade de observar os danos estruturais ocasionados pela exposição (item 5.10 de Materiais e Métodos) e no Vermelho neutro-VN para quantificação de vitalidade algal (item 5.11 de Materiais e Métodos).

Os dados obtidos em ambas as técnicas estão representados graficamente, servindo de aporte para as discussões propostas.

6.2.1 Identificação de danos estruturais em *Cladonia substellata* Vainio

Foram investigados nesta ocasião possíveis danos estruturais causados no talo liquênico devido à sua exposição a diferentes dosagens de ureia (1%; 0,1% e 0,01%), considerando também o período de incubação.

Entre as características básicas do corante Azul de Evans - AE destaca-se sua alta solubilidade em água (RAWSON, 1943), sendo ele mensurável através de espectrofotometria.

De acordo com Freedman e Johnson (1969), a ação do AE se dá pela sua interação com as proteínas extravasadas do plasma celular e com isso permite a quantificação por densidade ótica do extravasamento, ficando a estrutura externa do organismo tingida de azul.

Ao analisar talos de *C. substellata* previamente imersos em corante Azul de Evans foi possível observar tal coloração acentuada em alguns talos e menos evidente em outros. Esta técnica de avaliação qualitativa auxilia, porém por si só não oferece subsídios para fazer afirmações sobre possíveis danos estruturais, por isto a necessidade de leitura em espectrofotômetro para avaliação dos níveis de absorbância do AE (HAJAR, 1994). Assim, quanto maior o valor da absorbância, maior a degradação ocasionada sobre o líquen.

Desta maneira, as figuras (37, 38, 39, 40 e 41) apresentadas neste tópico servem basicamente como parâmetro ilustrativo para demonstrar como foi possível tal visualização e identificação de como o corante se apresentou sobre as estruturas dos talos.

Figura 37: Fotografia digital demonstrando através de AE lesão em amostra controle de campo (tempo zero) de talo de *C. substellata* proveniente de Mamanguape-PB.

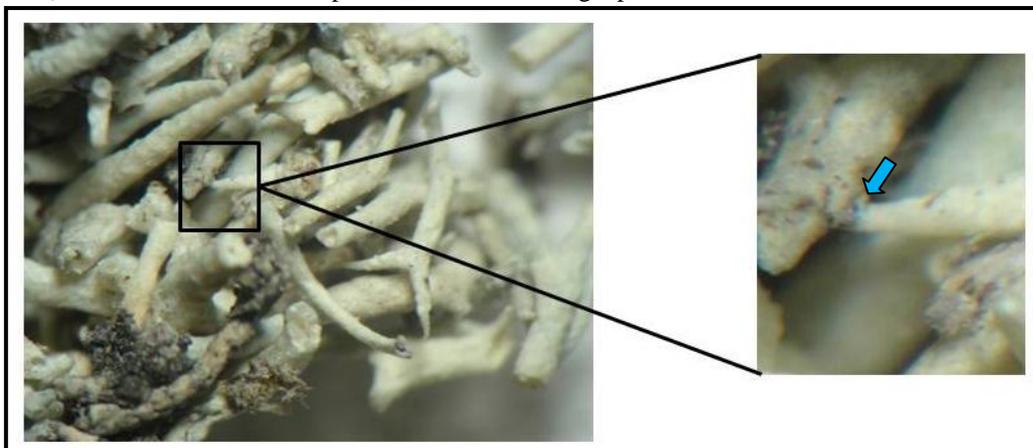


Foto: Herika Barbosa, 2013.

Ao visualizar, a olho nu, fragmentos de *C. substellata* que não foram submetidos a nenhuma condição laboratorial, observou-se à primeira vista uma integridade no talo por ter sido coletado próximo à Reserva Biológica Guaribas (Mamanguape-PB), pressupondo baixo nível de poluição no seu entorno (Figura 37).

Porém, ao ser imerso em AE o líquen do campo (tempo zero), figura 37, demonstrou que alguma degradação estrutural se fez presente, mesmo que em proporção inferior àquelas que receberam tratamentos de ureia e/ou água deionizada (Figuras 38, 39, 40 e 41). Tal fato foi atribuído à ação de transplante do líquen do seu local de origem ao laboratório ou uma possível deposição de elementos dispersos na atmosfera, provenientes do processo de plantio de cana-de-açúcar em áreas próximas à reserva (VASCONCELOS, 2013) e/ou poluentes da rodovia. Estas condições somadas às novas características físico-ambientais do laboratório contribuíram para tal quadro.

Silva (2013) encontrou resultados semelhantes para as amostras de campo, ao aplicar AE em talos de *Cladonia verticillaris* provenientes de Alhandra-PB, coletados em local afastado do perímetro urbano.

Na figura 38, referente a talo liquênico borrifado apenas com água deionizada (controle de laboratório) depositada sobre amostras de granito do Cabo, percebeu-se que as partes coradas em azul foram mínimas quando comparadas com a área total do talo que foi submerso no AE.

Figura 38: Fotografia digital demonstrando através de AE lesão em amostra controle de laboratório aos 6 meses de talo de *C. substellata* depositado sobre granito do Cabo.

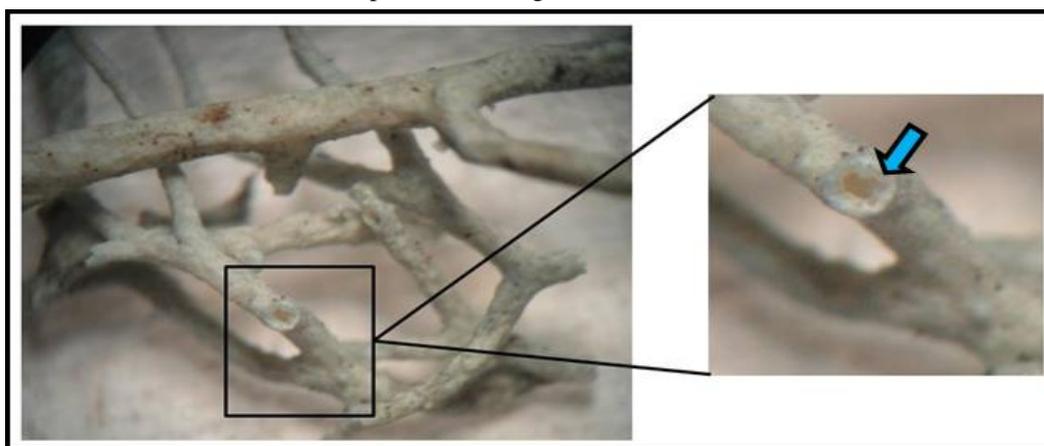


Foto: Lourdes Buri, 2013.

Comportamento similar foi observado para o material liquênico sobreposto ao granito de Sirinhaém e basalto, nas mesmas condições laboratoriais citadas para o granito de Sirinhaém. Nestes casos, qualitativamente, a maioria das amostras não

demonstrou estar muito degradada. Às partes coradas evidenciadas foi atribuído o fato de o líquen estar confinado em condições laboratoriais durante seis meses, o que de certa forma é uma condição não muito satisfatória a este organismo.

A adição de água sem dúvida contribuiu para sua sobrevivência e manutenção das suas atividades metabólicas e fisiológicas, não interrompendo a produção de seus fenóis, como demonstrado no item 6.1.

Quando exposto à concentração mais alta de ureia a 1% durante seis meses (Figura 39) foi visível na maior parcela das amostras, uma grande concentração do corante AE no talo, que apresentou normalmente uma tonalidade azul intensa, em várias partes do líquen, principalmente na zona apical (mais jovem). Ainda assim, embora as partes das extremidades do talo tenham apresentado maior quantidade de partes pigmentadas em azul, quase toda a estrutura do líquen sofreu dano. O mesmo foi encontrado nos líquens sobrepostos às demais rochas testadas.

Figura 39: Fotografia digital em detalhe de amostra submetida a 1% ureia aos seis meses de talo de *C. substellata* depositado sobre granito do Cabo

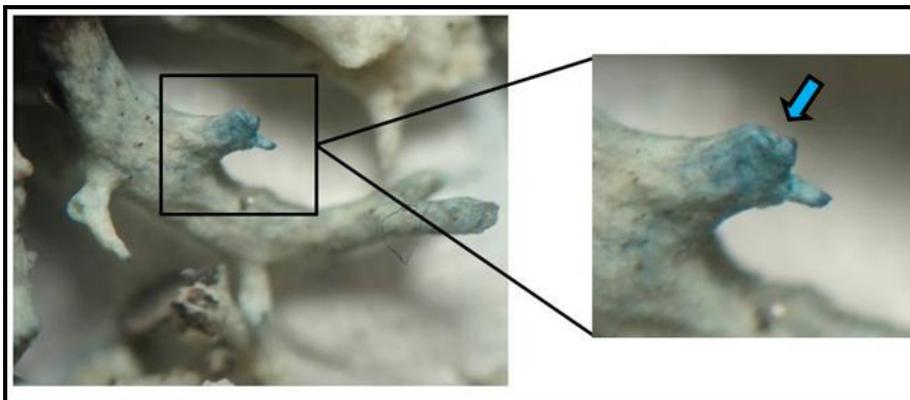


Foto: Lourdes Buriil, 2013.

Figura 40: Fotografia digital em detalhe de amostra submetida a 0,1% ureia aos seis meses de talo de *C. substellata* depositado sobre granito do Cabo.

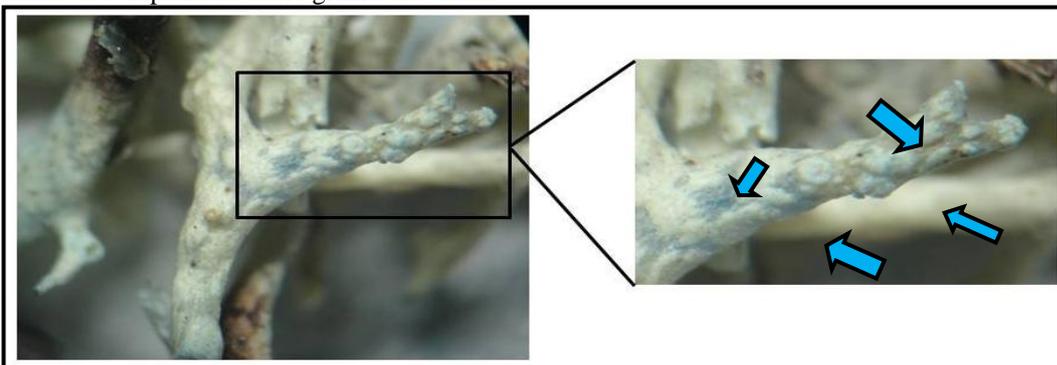


Foto: Herika Barbosa, 2013.

De maneira geral, para os materiais sujeitos à fonte nitrogenada na concentração de 0,1% (Figura 40) a coloração se deu de forma mais distribuída no talo e menos concentrada que às verificadas para as de 1% indicando, portanto, ter sido ela menos danosa ao talo liquênico.

Com menor concentração de ureia incorporada ao líquen, portanto a de 0,01%, visualmente observou-se que uma minoria dos talos analisados ficou corada em partes variadas, de maneira dispersa (Figura 41).

Figura 41: Fotografia digital em detalhe de amostra submetida à ureia a 0,01% ureia aos seis meses de talo de *C. substellata* depositado sobre granito do Cabo.

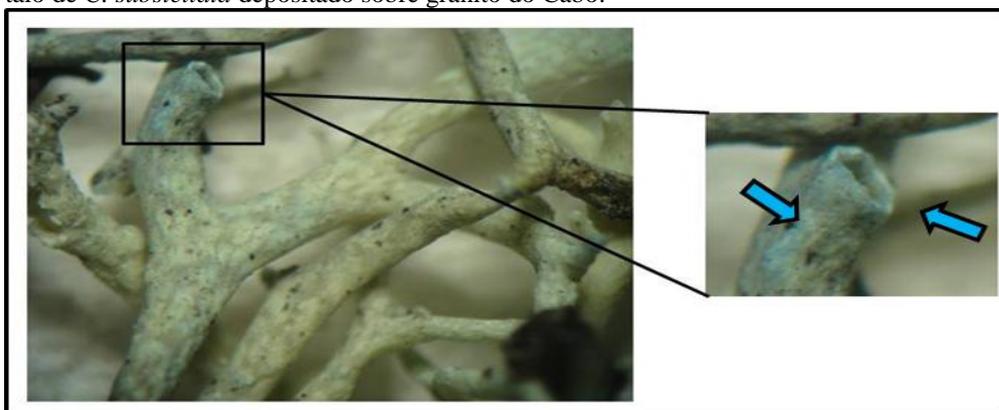


Foto: Lourdes Buril, 2013.

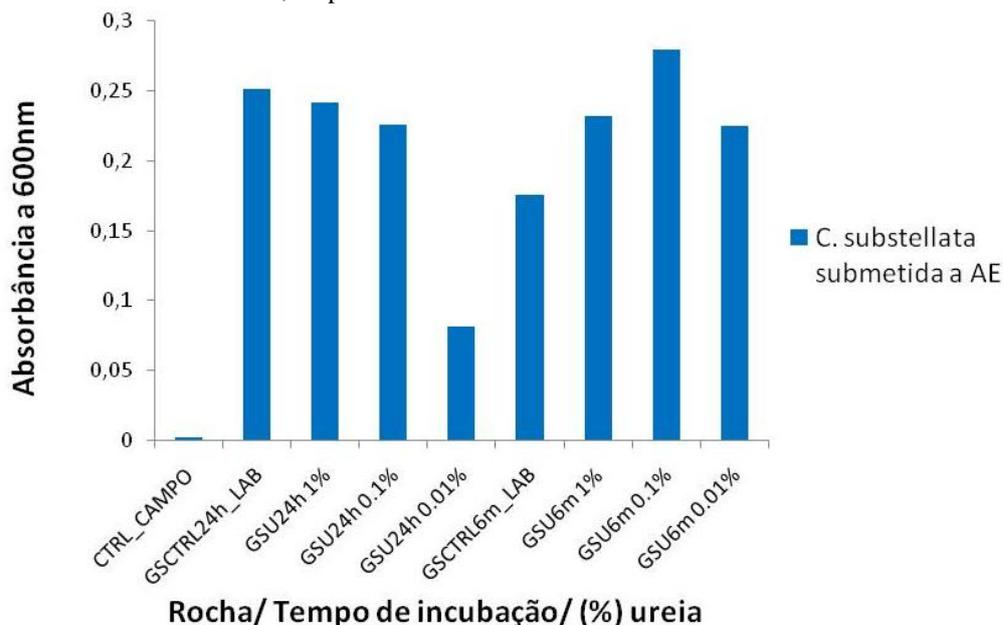
Aparentemente os pontos pigmentados se deram de forma menos concentrada do que aquelas que caracterizaram os materiais analisados com 1% e 0,1% da fonte nitrogenada, indicando grande possibilidade de ser a ureia 0,01% a concentração menos agressiva aos talos liquênicos.

As leituras em espectrofotômetro (600 nm) dos dados das amostras de talos liquênicos de *C. substellata* imersos em ureia a 1%; 0,1% e 0,01% geraram valores de absorvância. Soluções contendo líquen, água deionizada e AE foram analisadas após filtração.

Para favorecer uma melhor visualização dos dados, foram organizados gráficos que apontaram, através da quantificação do corante AE incorporado pelo líquen, que algumas dosagens de ureia contribuíram, mais ou menos, para a degradação deste ser vivo, devendo acontecer o mesmo na natureza.

Na figura 42 as amostras líquênicas depositadas sobre o granito de Sirinhaém demonstraram maiores valores de absorbância quanto maior foi a concentração de ureia incrementada no substrato rochoso. Esta situação caracterizou tanto as amostras de ureia a 1% às 24 horas (0,242) quanto às de 1% aos seis meses (0,232). Assim, é nítida a incorporação da ureia pelo líquen ao volatilizar.

Figura 42: Absorção do AE pelo líquen *Cladonia substellata* depositado sobre granito de Sirinhaém, tratado ou não com ureia, no período de coleta de 24 horas e 6 meses.



Legenda: Controle (CTRL CAMPO) - tempo zero; Granito de Sirinhaém + ureia (GSU); horas (h); meses (m); laboratório (LAB).

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Ainda na mesma figura é possível visualizar que o incremento dos experimentos com ureia adicionada sobre o granito de Sirinhaém proporcionou uma absorbância alta, embora diferenciada, do AE pelo líquen ao longo do tempo.

Tal fato é notório já a partir dos resultados para as amostras coletadas no início dos experimentos, portanto às 24 h. Nesta ocasião, a ureia volatilizada da rocha colaborou com a degradação estrutural do líquen, se apresentando proporcional à concentração desta fonte nitrogenada. Assim, quanto maior a concentração de ureia, maior foi a quantidade de AE detectado na estrutura líquênica do material coletado às 24 h. Ainda na figura 42, comparando tais concentrações com o material controle de laboratório, que não foi tratado com ureia, verifica-se, exceto sob a concentração de 0,01%, que os valores encontrados para eles permaneceram maiores que os do controle

referido. Este dado fortalece a premissa de que os menores teores de ureia podem ser mais viáveis e, portanto, menos danosos à estrutura externa líquênica.

Nas análises de 6 meses (Figura 42), os dados provenientes de todas as concentrações de ureia mantiveram-se superiores aos do controle de laboratório. Sabe-se que apesar da fonte nitrogenada ser essencial para o metabolismo do líquen, ela foi prejudicial em alguns momentos, interferindo na produção de fenóis de *C. substellata* durante os seis meses. Ainda assim, os mecanismos adaptativos desta espécie permitiram momentos de retomada na produção dos compostos fenólicos, favorecendo que os mesmos tenham sido repassados para a rocha. Com isso, pode-se afirmar que ainda no final dos experimentos o metabolismo do líquen permaneceu ativo, embora o quantitativo de fenóis tenham se apresentado de forma decrescente (tópico 6.1).

A taxa de degradação estrutural da *C. substellata* foi maior às 24h do que aos 6 meses, indicando que possivelmente o contato inicial e imediato da fonte nitrogenada com o líquen causou um grande impacto em sua estrutura, principalmente na concentração mais alta (1%). O quadro foi sensivelmente minimizado no decorrer dos experimentos, fato observado aos 6 meses, provavelmente devido à capacidade de adaptação que o líquen tem às novas condições ao qual foi imposto. Ainda assim, a concentração que mais contribuiu para a degradação do talo foi a de 1%.

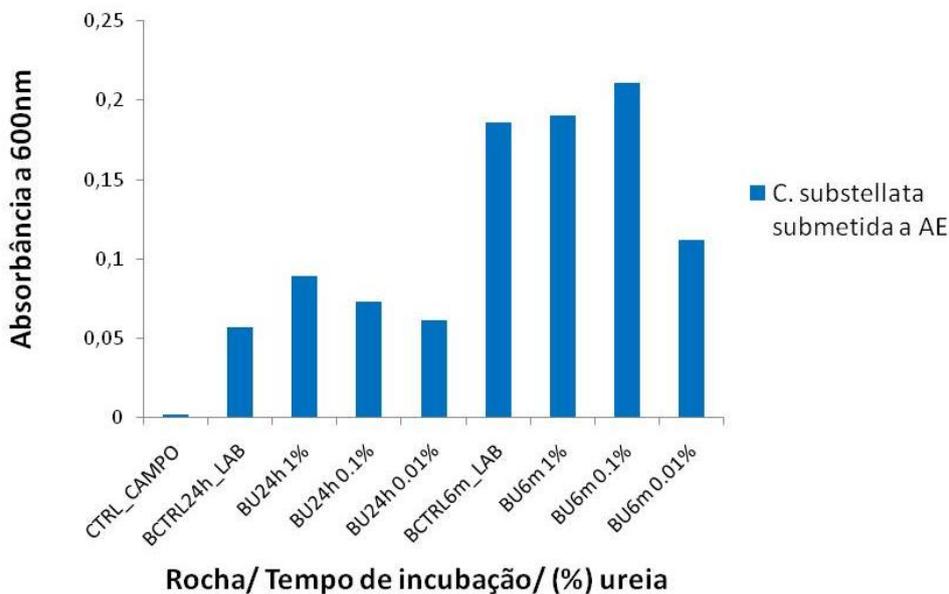
Durante todo o processo as concentrações de 0,1% e 0,01% foram as que, mesmo de forma sutil, menos causaram impacto negativo sobre a espécie, o que demonstra que a ureia em excesso nos tratamentos *in vitro*, tal qual ocorre no meio ambiente, é nociva ao desenvolvimento dos líquens uma vez que afeta seu metabolismo.

Ao analisar as variações ocasionadas pela ureia que foi aplicada no basalto, verificou-se que da mesma forma como observado para o granito de Sirinhaém, para a maioria das amostras de líquen os valores de absorbância foram mais evidentes nas concentrações de 1% e 0,1% (Figura 43).

Para o teor de 1% a absorbância do AE apresentou 0,089 e 0,190 para os períodos de coleta correspondentes para as 24h e os seis meses, respectivamente. Este quantitativo foi, portanto, superior àqueles encontrados nas amostras controle de laboratório, sendo 0,057 (24h) e 0,186 (6 meses). Sobre estas últimas, nota-se que uma degradação estrutural maior no talo ocorreu notadamente aos 6 m, como mencionado, provavelmente devido ao longo período de confinamento ao qual o líquen foi mantido.

A figura 43 demonstra de forma clara que os níveis de degradação foram mais expressivos também no final dos experimentos, ao submeter o basalto à fonte nitrogenada. Sobre as variações proporcionadas pelo incremento da ureia, as que menos danificaram a estrutura liquênica foram as dosagens de 0,1% e 0,01%, de comportamento semelhante ao dos talos depositados sobre granito de Sirinhaém nestas mesmas concentrações, conforme apresentando anteriormente na figura 41.

Figura 43: Absorção do AE pelo líquen *Cladonia substellata* depositado sobre basalto, tratado ou não com ureia, no período de coleta de 24 horas e 6 meses.



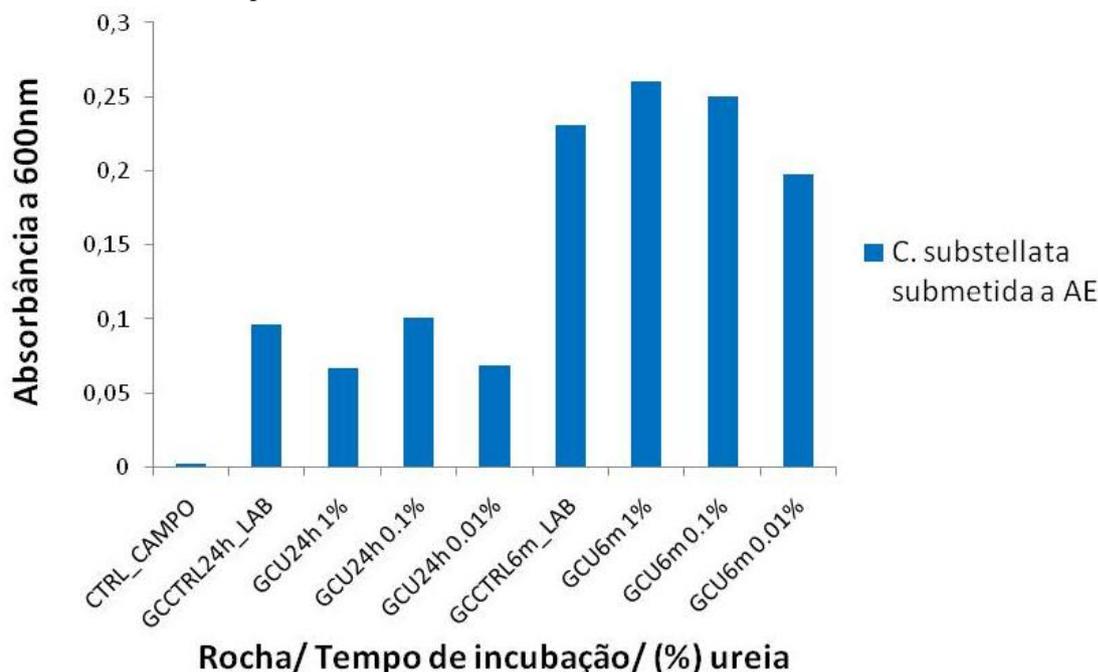
Legenda: Controle (CTRL CAMPO) - tempo zero; basalto + ureia (BU); horas (h); meses (m); laboratório (LAB).

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

A figura 44 apresenta os dados referentes aos fragmentos liquênicos mantidos em contato com substrato de granito do Cabo. Através dos números percebe-se que da mesma forma como ocorreu com as demais rochas testadas, as menores concentrações borrifadas nos talos de *C substellata* danificaram menos a estrutura do talo, do que a de 1%. Comparando o material acondicionado com ureia durante 24h com aqueles que ficaram sujeitos a este mesmo composto por 6 meses, verificou-se que uma parcela significativa do material tratado com a fonte nitrogenada teve valores de absorbância superiores aos das amostras controle de laboratório.

Nesta condição laboratorial (Figura 44) os danos estruturais identificados na *C. substellata* sobreposta ao granito do Cabo, acondicionada somente com água deionizada (controle de laboratório), foram nitidamente maiores na última fase dos experimentos (6 meses). Sendo assim, no início do período de incubação o talo controle de laboratório foi caracterizado com valor inferior de AE incorporado, sendo intensificado com o passar do tempo, devido ao confinamento.

Figura 44: Absorção do AE pelo líquen *Cladonia substellata* depositado sobre granito do Cabo, tratado ou não com ureia, no período de coleta de 24 horas e 6 meses.



Legenda: Controle (CTRL CAMPO) - tempo zero; granito do Cabo + ureia (GCU); horas (h); meses (m); laboratório (LAB).

Elaboração: Herika Barbosa, 2013.

Quanto às amostras líquênicas sujeitas à ureia adicionada sobre granito do Cabo, durante todo o período de exposição em laboratório, as concentrações mais baixas favoreceram melhores condições de sobrevivência a esta espécie, ao contrário da dosagem de 1% que intensificou sua degradação (Figura 44).

Os dados apontados reforçam o panorama semelhante verificado no granito de Sirinhaém e no basalto. Todavia, embora a degradação na estrutura do líquen se faça presente durante todo o tempo, sob todos os tipos de tratamentos, as absorbâncias de AE indicam uma provável adaptação do líquen à fonte exógena à medida que o tempo transcorre. Este fato é corroborado a partir do conhecimento no tópico 6.1 de que os

metabólitos de *C. substellata* em nenhum momento deixaram de ser produzidos, apesar de ter suas taxas minimizadas ao longo dos seis meses.

Correlacionando todas as informações ora apresentadas, a discussão que segue neste tópico está norteada no pressuposto de que o tempo de incubação em condições laboratoriais e a exposição à ureia foram fatores que propiciaram o acúmulo deste elemento no micro-sistema, sendo ele incorporado pelo líquen até seu limite de tolerância. Como a ureia continuou a retroalimentar os sistemas fechados mantidos no laboratório é provável que, devido a um esgotamento nutricional como mecanismo de defesa e sobrevivência, o líquen tenha repassado este composto ao meio no qual estava incubado.

O nitrogênio é um dos mais importantes elementos ambientais na determinação do crescimento e composição em muitos ecossistemas, alterando direta e indiretamente o metabolismo de plantas (BRAUN; FLUCKIGER, 1985), exercendo influência do mesmo modo sobre a vitalidade dos líquens (BRODO *et al.*, 2001) e a médio e longo prazos também causam impacto à saúde humana (VITOUSEK *et al.* 1997).

As principais fontes de depósito atmosférico de nitrogênio são a amônia, principalmente em ambientes rurais, assim como os óxidos de nitrogênio, estando a maioria deles em áreas urbanas ou próximos a estradas.

A pureza do ar atmosférico é um fator crucial para a sobrevivência dos líquens devido à sua grande capacidade de fixar e acumular os elementos nele dispersos, entre os quais o nitrogênio (SEAWARD, 1997).

É comumente relatado na literatura que a ureia aplicada sobre a superfície do solo apresenta elevadas perdas de nitrogênio (N), por volatilização de amônia (NH₃) (CIVARDI *et al.*, 2011). Por isto é considerada para as culturas agrícolas um fertilizante nitrogenado vantajoso em relação aos demais, principalmente pela sua alta concentração de nitrogênio, onde constitui cerca de 44% a 46% (STAFANATO *et al.*, 2013).

Na presente tese, ao aplicar ureia diretamente sobre substratos rochosos de formação ígnea, ficou comprovado que o processo de volatilização deste composto se fez presente também nesta situação, sendo posteriormente incorporado pela *C. substellata*.

Esse experimento ficou caracterizado pelo comportamento diferenciado da *C. substellata* frente às variadas concentrações de ureia, o que gerou intensidades diferentes de degradação estrutural da parte externa dos seus talos. Assim, a ureia como

fonte exógena nitrogenada conduziu um comportamento diversificado nestes organismos, o qual foi quantificado através da proporção do corante AE que foi absorvido pelo talo.

Durante muito tempo o AE foi utilizado em vários estudos para indicar a morte celular utilizando como ferramenta de análise o microscópio (SMITH *et al.*, 1982; TAYLOR; WEST, 1980).

Como já mencionado nos resultados para o material submetido ao AE, a amostra de *C. substellata* referente ao controle de campo (tempo zero) demonstrou uma sutil degradação estrutural, embora esta tenha se apresentado menor que a das amostras submetidas à água deionizada e/ou fonte nitrogenada. Tal fato pode ser atribuído à ação de transplante do líquen do seu local de origem ao laboratório e a uma possível deposição *in situ* de elementos dispersos na atmosfera, provenientes do processo de plantio de cana-de-açúcar em áreas próximas à reserva, como demonstrou através de sua pesquisa Vasconcelos (2013). Estas condições somadas às novas características físico-ambientais do laboratório contribuíram para o quadro inicial observado na *C. substellata*.

Silva (2013) encontrou resultados semelhantes para as amostras liquênicas de campo (tempo zero), ao aplicar AE em talos de *Cladonia verticillaris* provenientes de Alhandra-PB, coletados em local afastado do perímetro urbano, porém sujeitos à ação indireta, mesmo que mínima, de fertilizantes nitrogenados utilizados em terras de plantio situadas em áreas circunvizinhas.

Para todas as amostras liquênicas que receberam apenas água deionizada (controle de laboratório), depositadas tanto sobre os granitos quanto sobre o basalto, foram apontados valores de degradação externa dos talos, superiores aos do período de 6 meses. Por outro lado, comparativamente, as melhores condições vitais para esta espécie foram identificadas no início dos experimentos.

A principal justificativa para estas considerações tem relação com o fato dos líquens serem organismos poiquilohídros, o que não os permite regular seu conteúdo hídrico, que por sua vez está diretamente relacionado à intensidade de radiação incidente e a umidade presente (XAVIER-FILHO *et al.*, 2006).

Por este motivo, devido ao líquen testado se tratar de uma espécie que se desenvolvia originalmente em altas temperaturas e grande incidência solar, os ensaios laboratoriais foram acondicionados próximos à janela a fim de propiciar um fotoperíodo

de radiação solar direta sobre o micro-sistema líquen-rocha, assegurando as funções vitais básicas deste organismo.

Cabe aqui um parêntese para mencionar que exceto a amostra líquênica de campo, utilizada como referência, as demais foram mantidas em recipientes de vidro fechados, durante todo o período. Esta condição colaborou para uma provável, mesmo que mínima, retenção de umidade ao longo do tempo, proporcionada principalmente pela adição de água deionizada. Neste contexto, vale ressaltar que em muitas espécies líquênicas a captação de vapor de água é provavelmente o mecanismo mais comum para reativar a atividade fotossintética (BRODO *et al.*, 2001; XAVIER-FILHO *et al.*, 2006) mantendo os organismos metabolicamente ativos.

Vários autores mencionam diferentes condições de *estresse* que são responsáveis pela degradação de líquens. Como exemplos pode-se mencionar a sua submissão a fontes poluidoras (SILVA, R. A., 2002; FUGA, 2006; MOTA-FILHO *et al.*, 2007; CRUZ *et al.*, 2008; SILVA, 2013), a intensidades diferentes de luminosidade (VASCONCELOS, 2013), a variadas dosagens de radiação UV assim como o seu tempo de exposição (SILVA, 2011; UNAL; UYANIKGİL, 2011), ao *déficit* ou excesso hídrico, assim como à exposição a menor ou maior quantidade de nutrientes necessários a seu desenvolvimento (HAUCK, 2010; BARBOSA, 2010; JOHANSSON *et al.*, 2011; OZBUCAK *et al.*, 2011).

Sobre a influência da ureia na integridade, ou não, da *C. substellata* estudada nesta pesquisa, o panorama que foi configurado tomou como base considerações como as colocadas por Johansson *et al.* (2011). Eles afirmam em sua pesquisa que ao mesmo passo que o nitrogênio é essencial para o desenvolvimento dos líquens, o seu excesso impulsiona um declínio significativo de suas atividades. Como consequência, concomitantemente os autores demonstraram que este nutriente colaborou para um decréscimo na abundância e diversidade das espécies investigadas, com o passar do tempo.

Os autores monitoraram o comportamento de líquens epífitos em uma floresta boreal pobre em nitrogênio, cujas áreas delimitadas foram incrementadas com este nutriente em concentrações variadas. Os resultados indicaram que quanto mais alto o nível deste suplemento nitrogenado, maior a queda de diversidade das espécies estudadas e vice versa.

Conclusões similares foram encontradas nesta tese, a partir da análise dos dados gerados provenientes das amostras líquênicas submetidas à ureia a 1%; 0,1% e 0,01%. Como já referido, a maior concentração (1%) foi a mais danosa à estrutura externa da espécie estudada.

A enzima urease, presente em vários líquens, é induzida pela ureia como também ficou comprovado para as espécies *Evernia prunastri* (ESTÉVEZ; VICENTE, 1976), *Cladonia verticillaris* (VICENTE; XAVIER FILHO, 1979; VASCONCELOS, 2013).

Segundo Vicente *et al.* (1984), ao submeter *Cladonia sandstedei* a uma fonte nitrogenada (ureia), o ácido úsnico teve sua produção impulsionada porque este suplemento promoveu a ativação da urease presente em seu talo, produzindo os precursores correspondentes para sua síntese.

Na mesma linha de estudo, Legaz e Vicente (1981) afirmam que a atividade da urease é capaz de elevar a concentração de foto assimilados e incrementar seu fluxo. Da mesma maneira, incrementaria o conjunto de acetil-CoA, onde uma parcela significativa dela poderia ser direcionada à síntese de fenóis líquênicos. Os dados apresentados pelos autores supracitados revelaram que a atividade urease decaiu depois de certo tempo de incubação dos talos com diferentes indutores.

Para *C. substellata* observou-se um comportamento oscilatório, dependentes dos fatores tempo e concentração de ureia no que cerne à degradação sofrida pelo talo. Isto pode estar relacionado ao fator limite da espécie ao quantitativo suficiente de nitrogênio que ela necessita e/ou tolera.

Dados apontados por Van Herk (2001) demonstraram que no norte da Europa, o principal efeito causado pelo incremento de nitrogênio em área com *déficit* deste nutriente foi o aumento do número de espécies líquênicas nitrofíticas. Paralelamente a este perfil foi observado um decréscimo nos acidofíticos. Isso justifica a importância dos teores de fonte nitrogenada que uma espécie demanda, os quais são variados entre elas.

Frati *et al.* (2006), ao estudarem os efeitos de NO₂ e de NH₃, nitrato e amônia respectivamente, sobre líquens epífitos situados próximos a áreas de tráfego rodoviário e uso de fertilizantes, verificaram que a exposição a estes compostos propiciaram acúmulo de nitrogênio, redução do teor de clorofilas *a* e *b*, sendo causados principalmente pela aplicação de fertilizantes nas áreas circunvizinhas.

Assim, é notável que o excesso e o acúmulo de fonte nitrogenada no meio normalmente não são apropriados para a sobrevivência dos seres vivos, como já amplamente discutido. Sua influência ocorre de forma direta para os líquens, os quais o captam do substrato ou da atmosfera, incorporando-o às suas atividades, ao mesmo tempo em que repercute nas dinâmicas do seu metabolismo (item 6.1). Desta maneira, apesar de ser o nitrogênio um elemento essencial para este organismo, sua sensibilidade às condições ambientais o faz se comportar metabólica e fisiologicamente de maneira diferente.

A inibição do crescimento de tabaco (*Nicotiana tabacum* L. cv. Samsun) depois de ser submetido a tratamento com alumínio (Al) em meio contendo altas concentrações de cátions demandou a presença de ferro (Fe) durante o tratamento (IKEGAWA *et al.*, 1998). Para avaliar a integridade da membrana plasmática desta planta, o monitoramento foi realizado com uso do corante Azul de Evans que, através de espectroscopia, foi eficaz ao apontar as situações que foram mais danosas ao tabaco. Assim, concluiu-se que quanto maior a concentração de Al no meio, maior foi o percentual de inibição da espécie, comportamento que de forma proporcional direta comprometeu o desempenho das células.

Silva (2013) acondicionou talos de *Cladonia verticillaris* associados ao formaldeído durante 45 dias em sistema fechado *in door*. A autora observou que todas as amostras líquênicas apresentaram danos na sua estrutura externa, com partes bem evidenciadas em azul sendo as extremidades dos talos as de coloração mais evidentes. Comparando os resultados das análises de líquen coletado no início e no fim dos experimentos, foi constatado que este último sofreu mais agressão do produto químico.

Nota-se, portanto, que tanto face aos teores de poluentes (formaldeído) e de nutrientes como o Al e Fe quanto aos de outros nutrientes presentes no meio, esteja ele em ambiente natural ou criado em laboratório, é necessário que eles estejam presentes em quantitativo satisfatório para os seres vivos.

Na pesquisa ora apresentada os teores de AE foram mais expressivos diante da maior concentração da fonte nitrogenada (ureia a 1%), cujos danos estruturais por ela proporcionados sobre a *C. substellata* foram visíveis tanto às 24h quanto aos 6 meses em relação aos demais teores deste composto. Pode-se atribuir à alta dosagem de ureia, o dano ocorrido ao nível celular, onde o extravasamento do material plasmático favoreceu a interação do corante com as proteínas nele contidas.

De acordo com Leveen e Fishman (1947 *apud* SILVA, 2013). é possível a interação do AE com proteínas plasmáticas, a exemplo de albumina de animais.

Nesse sentido, através de avaliação com uso de corantes Azul de Evans foi comprovado que a relação da ureia com o líquen *C. substellata* promoveu danos à estrutura externa desta espécie ocasionados, principalmente, pelo excesso do nitrogênio.

O mesmo deve ocorrer em ambiente natural, principalmente em locais onde a deposição e a concentração de nitrogênio estejam presentes de forma mais significativa, além dos níveis tolerados pelas espécies líquênicas ali existentes.

6.2.2 Percentual da vitalidade celular da alga do líquen *Cladonia substellata* Vainio

Amostras líquênicas nas mesmas condições a que foram submetidas ao Azul de Evan, foram também avaliadas após submissão ao corante Vermelho Neutro (VN), com o objetivo de quantificar a vitalidade celular.

A toxicidade do VN às células é muito baixa (GUILLIERMOND; GAUTHERT, 1938 *apud* EHARA *et al.*, 1996).

Neste sentido, o emprego da técnica, detalhadamente descrita no item 5.11, muito contribuiu para complementar as informações provenientes do AE, previamente apresentadas.

Esse ensaio permitiu tomar como base a absorção e ligação do VN, que é um corante catiônico, com células viáveis do líquen, depois de sua incubação com agente nitrogenado (ureia) que foi avaliado quanto à toxicidade.

Vale ressaltar que apenas os lisossomos de células saudáveis, através de difusão, são capazes de reter permanentemente o corante catiônico depois de uma absorção inicial, acumulando-se intracelularmente.

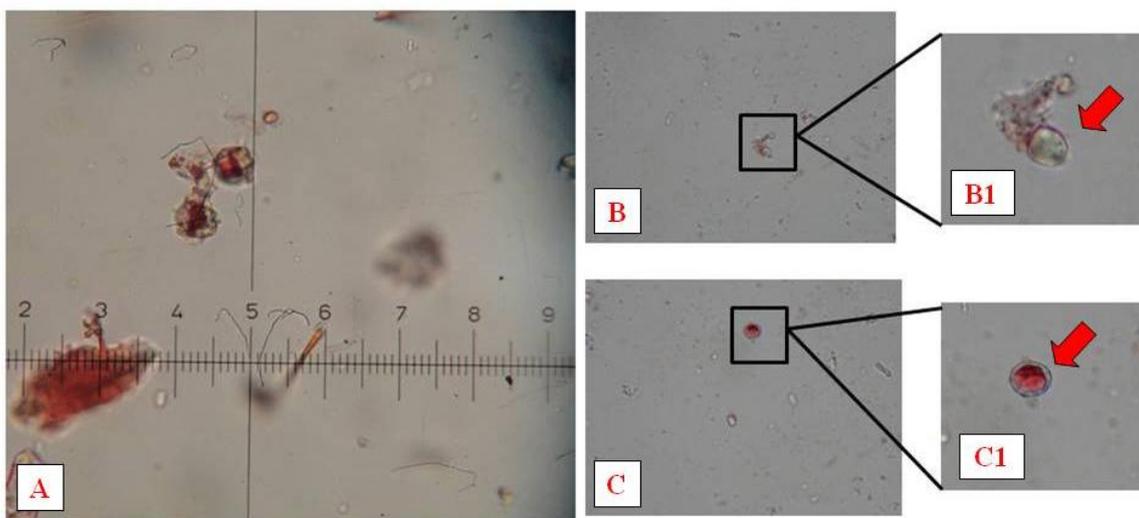
Por outro lado, nas células onde a integridade da membrana dos lisossomos é comprometida pela exposição a alguma situação de estresse, como o transplante de uma espécie de seu local de origem, ou ainda sua submissão a algum composto químico, o corante fica impossibilitado de ser retido pelas mesmas.

Na presente pesquisa, ao serem incorporados ao corante VN, talos liquênicos de *C. substellata* tiveram as algas vivas coradas, sendo contadas 200 células algais e, em seguida recontadas, de onde posteriormente retirou-se uma média, cujo valor final foi representado percentualmente.

Como parâmetro de referência entre as amostras tratadas (ureia) e não tratadas (controle de laboratório) foi utilizado talo liquênico não submetido a nenhuma condição laboratorial (controle de campo).

Como é perceptível na figura 45, ao serem observadas no microscópio com lente de aumento de 400x, as células vivas ficaram tingidas de vermelho intenso (Figura 45-A, C e C1) e as mortas na cor verde tênue (Figura 45-B e B1) como propõem Le Blanc & Rao (1973); Calvelo & Liberatore (2004). Portanto, com base nestas colorações a viabilidade celular foi contabilizada e os dados percentuais organizados em tabelas e gráficos.

Figura 45: Visualização microscópica (400x) de células de algas de *C. substellata*.



Legenda: A- Células vivas em escala microscópica com aumento de 400 x; B- Visão panorâmica de uma célula morta; B1-célula morta em detalhe; C- Visão panorâmica de uma célula viva; C1- Célula viva em detalhe.

Foto: Lourdes Buriil e Herika Barbosa, 2014.

Na tabela 7, à primeira vista, nota-se que os dados de células vivas se sobressaem em relação à quantidade de células mortas que não foram coradas em VN. É possível verificar de forma detalhada os quantitativos percentuais provenientes dos talos líquênicos que estavam mantidos em contato com substrato rochoso de granito de Sirinhaém. No período de 24h, tanto a amostra controle de campo (tempo zero), quanto a controle de laboratório, apresentaram 83% de sobrevivência. Neste caso, não houve interferência direta na quantidade de células algais vivas.

Tabela 7: Percentual de vitalidade e mortalidade celular de algas do líquen *C. substellata* tratada ou não com fonte nitrogenada (ureia), depositado sobre granito de Sirinhaém correspondente às coletas de 24 horas e 6 meses.

Amostras analisadas	% células vivas	% células mortas
CTRL_CAMPO	83	17
GSCTRL24h_LAB	83	17
GSU24h 1%	79	21
GSU24h 0,1%	82	18
GSU24h 0,01%	69	31
GSCTRL6m_LAB	78	22
GSU6m 1%	70	30
GSU6m 0,1%	79	21
GSU6m 0,01%	84	16

Legenda: Controle (CTRL CAMPO) tempo zero; laboratório (LAB); granito de Sirinhaém + ureia (GSU); horas (h); meses (m).

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Ainda referindo-se à tabela 7, para o período de 24h foi verificado que considerando todos os teores de ureia, o percentual de vitalidade da alga manteve-se abaixo dos valores encontrados para os controles de campo e de laboratório.

Ao final dos experimentos o comportamento do líquen depositado sobre granito de Sirinhaém demonstrou que todas as concentrações exerceram influência sobre sua fisiologia, apresentando quantitativo ascendente no percentual de vitalidade celular,

principalmente a 0,01%. Com isso notou-se que quanto maior a produção de fenóis, menor foi a quantidade de algas vivas.

Os líquens suplementados com fonte nitrogenada demonstraram variações percentuais de mortalidade de acordo com a concentração deste nutriente e o tempo de exposição ao mesmo (Tabelas 7, 8 e 9).

Nota-se aos seis meses que a amostra do líquen controle de laboratório depositado sobre o granito de Sirinhaém teve a sua vitalidade discretamente reduzida de 83% no começo das análises, para 78% no final. Tal fato deve ser atribuído à umidade proporcionada pela água deionizada durante o processo de adaptação da *C. substellata* ao confinamento, elemento que foi suficiente para manter o líquen vivo durante todo o processo.

Tabela 8: Percentual de vitalidade e mortalidade celular de algas do líquen *C. substellata* tratado ou não com fonte nitrogenada (ureia), depositado sobre basalto correspondente às coletas de 24 horas e 6 meses.

Amostras analisadas	% células vivas	% células mortas
CTRL_CAMPO	83	17
BCTRL24h_LAB	81	19
BU24h 1%	76	24
BU24h 0,1%	60	40
BU24h 0,01%	53	47
BCTRL6m_LAB	56	44
BU6m 1%	92	8
BU6m 0,1%	59	41
BU6m 0,01%	75	25

Legenda: Controle (CTRL CAMPO) tempo zero; laboratório (LAB); basalto + ureia (GSU); horas (h); meses (m).

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Do mesmo modo como observado para o granito de Sirinhaém, para o basalto a vitalidade celular se manteve durante todo o período experimental superior à mortalidade, principalmente na concentração de 1%, ficando abaixo apenas do controle de laboratório coletado com 24h (Tabela 8).

Para o líquen sobreposto ao basalto foram avaliados os mesmos parâmetros e verificou-se que em linhas gerais a ureia volatilizada do substrato, que foi incorporada

pela *C. substellata*, também provocou alterações na vitalidade das algas desta espécie liquênica investigada ao longo do tempo.

Com base nos dados expostos na tabela 8, forma similar como ocorreu com o granito de Sirinhaém, o percentual de células vivas no líquen mantido em contato com o basalto foi maior que o de mortalidade durante todo o período de análise. Isto comprova a grande diversidade de mecanismos que os líquens têm, o que lhes confere alta resistência, fazendo com que sejam considerados organismos que se adaptam as mais diversas condições ambientais. Assim, mesmo tendo apresentado degradação externa diante da fonte nitrogenada (Tópico 6.2.1), conseguiu manter sua vitalidade.

Os controles de laboratório, tanto no início quanto no término dos experimentos, permaneceram com quadro de vitalidade superior ao percentual resultante das amostras submetidas a tratamento com ureia. Este quantitativo superou significativamente os demais dados obtidos, inclusive aquele apontado para o controle de campo (83%).

Na tabela 8 foi observado que na maior concentração de ureia a diferença entre os dados referente às 24h e 6 meses foi de apenas 1% ficando ambos abaixo dos controles de campo e de laboratório. A vitalidade foi impulsionada principalmente a 0,1% e 0,01% onde esta última permaneceu desde o início dos ensaios laboratoriais, apresentando valor superior ao do teor de 0,1%.

Sabe-se que a adição de nutrientes no ambiente frequentemente estimula o crescimento e variedade no processo metabólico do líquen, demonstrando assim sua necessidade nutricional (NASH III, 2008) e neste contexto o nitrogênio pode ser um fator limitante na produtividade liquênica. O mesmo autor enfatiza que os líquens são capazes de acumular muitos elementos em concentrações que excedem largamente suas necessidades fisiológicas e que os padrões de deposição variam de acordo com cada elemento e espécie.

Tabela 9: Percentual de vitalidade e mortalidade celular de algas do líquen *C. substellata* tratado ou não com fonte nitrogenada (ureia), depositado sobre granito do Cabo correspondente às coletas de 24 horas e 6 meses.

Amostras analisadas	% células vivas	% células mortas
CTRL_CAMPO	83	17
GCCTRL24h_LAB	75	25
GCU24h 1%	60	40
GCU24h 0,1%	74	26
GCU24h 0,01%	73	23
GCCTRL6m_LAB	70	30
GCU6m 1%	53	47
GCU6m 0,1%	75	25
GCU6m 0,01%	77	23

Legenda: Controle (CTRL CAMPO) tempo zero; laboratório (LAB); - granito do Cabo + ureia (GCU); horas (h); meses (m).

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

A quantidade de células algais vivas encontradas em amostras líquênicas mantidas em contato com o granito do Cabo (Tabela 9) indicou que, mesmo em percentuais menores àqueles encontrados para as outras duas rochas, a ureia volatilizada influenciou no desenvolvimento do líquen.

Na tabela 9, correspondente ao líquen depositado sobre amostras de granito do Cabo, os níveis de vitalidade de algas apresentaram-se com valores próximos entre si, variando entre 70% e 77%. Ainda assim, foi possível notar que as sutis oscilações resultaram da influência tanto da fonte exógena de nitrogênio quanto do fator tempo.

Os dados percentuais das células algais vivas diante do granito do Cabo, apesar de apresentarem médias quantitativas um pouco diferenciadas daquelas presentes nos líquens confinados sobre granito de Sirinhaém e basalto, os quais tiveram mais disparidades entre seus percentuais, demonstraram comportamento semelhante entre si.

Observa-se na tabela 9 que o percentual de vitalidade foi superior ao de mortalidade durante os seis meses, como verificado também nas tabelas 7 e 8.

Desta maneira, os maiores índices de mortalidade celular do líquen depositado sobre granito do Cabo foram verificados para a concentração de 1% de ureia. Na

sequência, de forma menos significativa, a concentração de 0,1% e, por último, a de 0,01% exercendo menor interferência na morte celular de algas de *C. substellata*.

Nota-se, portanto, que sob ambas as concentrações (0,1% e 0,01%) ficaram evidentes que apesar da longa exposição ao composto nitrogenado e ao tempo de incubação, elas causaram menos danos ao líquen, situação representada pelos 75% e 77% (ureia a 0,1% e 0,01%, respectivamente), como demonstrado na tabela 9.

Os dados ora apresentados da análise de vitalidade celular de algas de *C. substellata* depositada sobre rochas ígneas, indicaram que provavelmente a composição mineralógica dos substratos ígneos tenha contribuído para uma volatilização deste composto em taxas diferenciadas. Consequentemente, mesmo tendo o quadro percentual se comportado ao longo dos seis meses de forma semelhante entre as três rochas, as particularidades existentes foram visíveis nos quantitativos. Não obstante, estudos futuros mais aprofundados serão necessários para averiguar a possibilidade de influência direta ou não dos substratos rochosos na taxa de volatilização da ureia.

O transplante de líquens de áreas próximas a reservas ambientais, onde se pressupõe não haver poluição ou, a sua existência em níveis muito baixos, é um método ecofisiológico de estudo de campo que segundo Le Blanc e Rao (1973), contribui como confirmação dos estudos experimentais realizados em laboratório.

Sua importância se estende à compreensão de fenômenos e dinâmicas ambientais que constituem a paisagem, sendo esta compreendida como “a entidade visual e espacial total do espaço vivido pelo homem” composta, portanto, de elementos interativos de ecossistemas (TROLL, 1971).

De maneira geral, as amostras de líquen provenientes do contato com as três rochas testadas apresentaram para os controles de campo (tempo zero/ sem nenhum tratamento) valor de algas vivas igual ou superior que as de controles de laboratório (tratada apenas com água deionizada).

A dissecação natural sofrida pelo líquen controle de campo ao ser transplantado de Mamanguape-PB, somado ao fato de não ter recebido nenhum tratamento (ureia e/ou água deionizada) antes da sua submissão ao vermelho neutro, pode ter sido o responsável para que sua vitalidade tenha sido representada por 83% de células vivas. Em contrapartida, o talo controle de laboratório que foi borrifado com água deionizada semanalmente durante seis meses, neste período obteve o mais elevado percentual quantificado em 92%.

De acordo com Barreno e Pérez-Ortega (2003), os talos podem suportar de forma repetida e contínua períodos de umidade e dissecação sem que se desestrutem as proteínas da membrana dos simbiontes.

Os líquens produzem a fotossíntese necessária para seu desenvolvimento, funcionando, portanto, como um sistema ecológico. Para tal, o fotobionte deve receber a quantidade de luz suficiente, por isto a maioria dos líquens são fotófitos.

Fornecer umidade e luminosidade natural ao líquen no processo experimental foi fundamental para proporcionar hidratação suficiente necessária para manter suas estruturas em funcionamento, como também seu metabolismo ativo. Nestas condições, a fotossíntese alcança rapidamente um máximo, que também declina muito rápido ao aumentar a intensidade de fatores como a luz, a temperatura e a desidratação do talo. Nestes casos, o líquen permanece inativo até que seja novamente reidratado e, devido às baixas taxas fotossintéticas que o caracteriza, seu crescimento é muito lento (BARRENO; PÉREZ-ORTEGA, 2003).

Como já mencionado, a vitalidade da espécie *C. substellata* foi mais expressiva para as amostras de campo do que as de laboratório, ambas apresentando valor acima de 70%. Relacionando estes dados com as mesmas amostras correspondentes que foram imersas em Azul de Evans (item 6.2.1), verificou-se que quanto maior o índice de degradação estrutural, menor a vitalidade das algas e vice-versa.

Possivelmente, o confinamento do líquen em condições experimentais contribuiu para uma maior mortalidade celular ainda no início de sua incubação quando comparado ao material controle de campo. Assim, a vitalidade celular pode ser mais, ou menos, estimulada de acordo com as variáveis ambientais às quais os organismos estão submetidos.

Cabe destacar que no micro-sistema líquen x rocha mantido no laboratório, foi evidenciado que a *C. substellata* incorporou a ureia adicionada ao seu metabolismo, condição também intensificada pela iluminação solar a qual foi sujeita. Assim, partindo do conhecimento de que a ureia é essencial para o líquen, pode-se afirmar que esta contribuiu através do fornecimento de CO₂ necessário para a fotossíntese da alga.

A acidificação e eutrofização de ecossistemas terrestres pelo acúmulo de nitrogênio atmosférico implicam em degradação ambiental, configuração apresentada por Strengbom *et al.* (2001), ao analisarem o efeito deste nutriente ao se depositar ao longo do tempo sobre plantas, configurando seu excesso.

Lançando mão do uso de corante vermelho neutro Reynolds *et al.* (1978) investigaram a vitalidade celular de oito espécies de algas de ambiente estuarino, que tinham sido expostas a oxidantes de cloro produzidos em um sistema de fluxo contínuo. Os estudos concluíram que as altas concentrações destes oxidantes induziram a mortalidade dos organismos analisados.

Estudos realizados por Lima (2009), ao submeter o líquen da espécie *Pseudocyphellaria aurata* em biorreatores com sistemas imobilizados, utilizando caulinita como matriz de aprisionamento, indicaram um quantitativo de algas vivas de 80%. Em contrapartida, observou-se que não estando aprisionadas pela caulinita, em biorreatores, houve um aumento sensível no quantitativo de células mortas.

Na pesquisa ora apresentada, para a concentração de 1% de ureia configuraram-se os maiores índices de mortalidade das algas de *C. substellata*, subsequente à de 0,1% e 0,01%, respectivamente.

De acordo com Nash III (1996 *apud* SILVA, 2013) e Nash III (2010), a perda de vitalidade celular prejudica as atividades fotossintéticas de forma significativa. Isso pode justificar, por exemplo, o fato da concentração mais alta de ureia (1%) ter induzido a mortalidade de 40% às 24h e de 47% aos seis meses do líquen depositado sobre o granito do Cabo (Tabela 9). Comportamento semelhante foi registrado também para os talos depositados sobre granito de Sirinhaém (Tabela 7) e basalto (Tabela 8).

A morte das células das algas, neste caso ocasionada principalmente pelo excesso da ureia, ao interferir na fotossíntese deve ter afetado a produção de açúcares que é realizada pelas algas e repassada para o fungo. Pressupõe-se, portanto, que estando as algas prejudicadas, a sobrevivência do líquen também tenha sido comprometida em alguns momentos.

Neste contexto, em relação à *C. substellata* investigada nesta pesquisa, o comportamento do talo frente à fonte nitrogenada exógena indica que quanto maior a quantidade de ureia, maior a possibilidade de liberação do excedente deste composto para o ambiente, que por sua vez é influenciada por fatores físicos.

Estudos realizados por Vasconcelos (2013) demonstraram que a luz foi um fator determinante para a liberação de ácido protocetrárico (PRO) de *Cladonia verticillaris* ao meio de incubação, sendo esta liberação tanto maior quanto era a concentração de ureia testada. Quando não havia ação deste composto nitrogenado, quantidades significativas de ácido fumarprotocetrárico (FUM), principal fenol de *C. verticillaris*, passaram para o

meio de incubação em todos os tempos, como também ficou comprovado na presente tese ao sobrepor *C. substellata* em rochas ígneas incrementadas com ureia.

Os gastos energéticos com a respiração são suscetíveis ao incremento de nitrogênio e apesar da fotossíntese também ser impulsionada, o aumento fotossintético por unidade de nitrogênio provavelmente declina (PALMQVIST *et al.*, 2002). Por sua vez, a fixação de nitrogênio consome mais energia do que a absorção de nitrogênio inorgânico na forma iônica (PATE, 1984 *apud* KYTOVIITA; CRITTENDEN, 2007).

Diante da exposição à ureia a 0,1% e 0,01% o líquen mostrou de forma menos intensa o efeito sofrido por este nutriente, principalmente na concentração mais baixa, aos seis meses, apontando respostas positivas diante da fonte nitrogenada.

Tal comportamento complementa os dados obtidos que foram analisados com corante Azul de Evans. Através deste ficou evidenciado que a 0,01% o líquen demonstrou uma degradação externa do talo mais baixa que as demais. De forma similar, verificou-se utilizando o Vermelho Neutro para as mesmas amostras a 0,01% em questão, que esta dosagem de ureia ao ser fixada pela *C. substellata* foi a que lhe proporcionou melhores condições vitais.

Analisando a contribuição de fontes nitrogenadas (ureia e amônia) sobre duas espécies de bromélias, Endres *et al.* (2001) observaram que a resposta ao incremento destes elementos estava relacionado com seu hábitos de crescimento. Para tal, foram avaliadas as espécies *Ananas comosus* (terrestre) e *Vriesea gigantea* (epífita). Os autores concluíram que de maneira geral a amônia foi mais rapidamente absorvida do que a ureia e que a bromélia epífita demonstrou metabolicamente preferência pelo nitrogênio orgânico (ureia), enquanto que a bromélia terrestre teve mais afinidade com o nitrogênio inorgânico (amônia).

Os efeitos causados pelo enriquecimento com nutrientes em um ecossistema devem ser considerados sob várias perspectivas incluindo de ordem física, biológica e socioeconômica (HOWARTH *et al.*, 2000; CLOERN, 2001).

Sendo o nitrogênio um componente essencial à biota é importante reportar que, da mesma maneira como ficou evidenciado em laboratório sua importância através da adição da ureia, na natureza os níveis nutricionais ofertados também são primordiais para o desenvolvimento satisfatório dos organismos, entre eles os líquens.

Em função dos dados apresentados neste capítulo é notório que através do uso tanto do Azul de Evans quanto do Vermelho Neutro foi possível avaliar qualitativa e quantitativamente a ação do suplemento nitrogenado sobre *C. substellata*.

Além dos comentários realizados, enfatiza-se que o uso do suplemento nitrogenado sobre os líquens funcionou como mimese das situações que ocorrem no meio ambiente.

Os seres vivos em questão, ao formarem uma cobertura densa em solos e rochas, afetam a produtividade do ecossistema através da influência da água, nutrientes, considerando também as características térmicas e microbiológicas do substrato subjacente.

Assim, o desenvolvimento dos líquens está limitado à disponibilidade de nutrientes no meio, como o nitrogênio ou o fósforo. Nestes casos, dependendo da quantidade adicionada, normalmente eles respondem positivamente a estes elementos, retendo e reciclando no interior do talo (PALMQVIST; DAHLMAN, 2006).

Por ser um fator limitante a muitos organismos, a adição de nitrogênio no ambiente tem vários efeitos, podendo alterar positiva ou negativamente, desde a diversidade e composição de espécies devido à susceptibilidade que elas têm às consequências acarretadas pela exposição cumulativa a este elemento.

Não existem dúvidas de que o nitrogênio orgânico, a exemplo da ureia, é um componente significativo no ciclo biogeoquímico do nitrogênio, como pressupõem Violaki *et al.* (2010) e Miyazaki *et al.* (2010).

Os resultados foram pertinentes, auxiliando na compreensão do comportamento líquênico diante de exposição à fonte nitrogenada (ureia), elemento que vem se acumulando de forma crescente na atmosfera, contribuindo para a modificação de paisagens e repercutindo na qualidade de vida dos seres vivos.

O encadeamento deste estudo demonstrou que quanto maior a concentração do composto, maior o impacto que ele exerce sobre a biota. Tal fato foi registrado tanto pela análise da situação de integridade dos talos, quanto pela vitalidade celular.

Apesar de a literatura científica mostrar-se ainda bastante escassa no que se diz respeito a estudos realizados sobre vitalidade celular de líquens através do uso dos corantes Vermelho Neutro e Azul de Evans, devem-se considerar instigantes os apontamentos elencados.

Os enfoques aqui tomaram como alicerce a importância do nitrogênio como elemento vital para muitos seres vivos, com destaque aos líquens, cujas atividades metabólicas são influenciadas diante de suplemento endógeno, refletindo na sua produção de fenóis (Item 6.1).

Estes compostos orgânicos interagem com substratos conduzidos por vários processos físico-químicos, entre eles o de quelação, se complexando com íons a exemplo dos que compõem os minerais de rochas.

Considerações direcionadas à pedogênese propiciada por líquens sobre rochas serão tecidas à miúdo nos capítulos que se seguem.

Ao lançar mão do uso do corante VN este ensaio permitiu realizar a distinção entre células viáveis e as danificadas ou mortas. Assim, foi possível comparar as amostras líquênicas tratadas com ureia àquelas dos grupos controles (campo e laboratório), o que forneceu subsídio para delinear a influência da fonte nitrogenada investigada. Tanto o corante AE quanto o VN proporcionaram avaliar em que concentrações o suplemento nitrogenado, elemento vital para os líquens, seria mais eficiente ou tóxico a este ser vivo.

Por fim, pretendeu-se com o desenvolvimento deste tópico contribuir com os estudos desta natureza, além de servir como base metodológica a outras pesquisas que tenham interesse pelo aprofundamento desta temática.

6.3 Pedogênese de basalto e granito face ao ataque de substâncias orgânicas de *Cladonia substellata* em condições *in vivo* e *in vitro*

As rochas são formações naturais compostas por mais de um tipo de mineral e, na superfície terrestre, sofrem intemperismo através dos agentes físicos e/ou químicos. Um dos agentes químicos mais importantes nestes processos é o ácido oxálico, excretado por microrganismos. Segundo Salter (1856 *apud* Smith, 1921), este ácido é um dos principais agentes de origem biológica envolvido na desintegração da rocha. Os autores acreditam que a substância age em todas as classes de minerais halogênicos, ou ainda em material composto de sílica.

Grande parcela dos substratos rochosos da superfície terrestre estão sujeitos à elevada exposição de radiação solar, pouca umidade e outras limitações nutricionais, onde as condições tendem a ser as mais adversas para o desenvolvimento de microrganismos. Entretanto, uma quantidade considerável de líquens e a sua alta

resistência às condições ambientais propicia seu desenvolvimento sobre os mais variados substratos, entre eles rochas ígneas ou sedimentares (BURFORD *et al.*, 2003), favorecendo o processo pedogenético. De acordo com López (2006), tal condição é beneficiada pelo fato deste ser vivo ter como uma de suas principais características vitais, a capacidade para troca rápida e frequente do seu estado ativo a um estado de inatividade metabólica. Isso ocorre quando as condições ambientais se tornam adversas a exemplo da temperatura, radiação e disponibilidade hídrica.

Os líquens geralmente são os primeiros a colonizarem os *habitats* como superfícies de solos instáveis e rochas, fornecendo condições ambientais para o crescimento de outros organismos. Ao se referir à sucessão de plantas, Linnaeus (1762 *apud* SMITH, 1921) afirma que os líquens crostosos são os primeiros na origem da vegetação (...) e que ao envelhecerem tornam-se uma camada orgânica (húmus) onde novos líquens penetram com suas rizinas para sustentação.

Os substratos rochosos sofrem intemperismo físico dos líquens quando as rizinas penetram nos planos de clivagens dos minerais constituintes das rochas. Este mecanismo é impulsionado pela umidade do ambiente onde as rizinas expandem-se ou contraem-se. Isso interfere na pressão causada nas rochas e, soma-se a este processo, o intemperismo químico causado pela reação dos compostos orgânicos percolados, resultantes do metabolismo liquênico (fenóis/ ácidos liquênicos). Tais substâncias tendem a capturar os metais na forma de cátions formando complexos (quelação). No presente trabalho pretende-se demonstrar que este tipo de reação química ocorre entre a substância do líquen *C. substellata* e/ ou o ácido oxálico comercial (agentes quelantes) e os cátions metálicos das rochas ígneas testadas (agente quelante), contribuindo para a degradação das mesmas.

Os líquens têm a capacidade de acumular substâncias químicas do ambiente por serem sensíveis à poluição e pouco sensíveis aos efeitos tóxicos. Valores elevados de concentração de cátions metálicos nos líquens têm sido atribuídos à poluição do ar, no entanto, solos contaminados e/ou a composição mineral do solo ou da rocha, também podem influenciar na composição liquênica.

As rochas e os minerais apresentam uma larga diversidade no que concerne à composição química, textura, e índices de capacidade de retenção de água. Desta forma, a maioria dos líquens que habita rochas tem se tornado apta para viver em tipos específicos deste recurso natural (BRODO *et al.*, 2001).

Neste contexto, a rocha sofre intemperismo químico, favorecendo a obtenção de uma entidade carregada (cátion ou ânion) por meio de reação de oxidação-redução, onde os metais resultantes deste mecanismo podem ser disponibilizados para o ambiente.

Para o desenvolvimento deste capítulo, partiu-se do conhecimento de que a adição de fonte nitrogenada (ureia) sobre rocha ígnea, coberta por líquen da espécie *C. substellata*, interfere no metabolismo desta espécie. Na ocasião constatou-se que além do ácido úsnico, outros ácidos orgânicos percolaram para as rochas estudadas. Assim, pretendeu-se aqui demonstrar que a quelação e/ou complexação ocorreu diante das substâncias do líquen *C. substellata* e do ácido oxálico (agentes quelantes) e os íons metálicos das rochas ígneas testadas (substâncias queladas), demonstrando que a variação de temperatura também é um fator relevante deste mecanismo.

6.3.1 Lâminas Petrográficas

Com a finalidade de conhecer a composição inicial (tempo zero) das rochas utilizadas nos experimentos laboratoriais, mantidas em contato com o líquen durante seis meses, foram realizadas lâminas petrográficas.

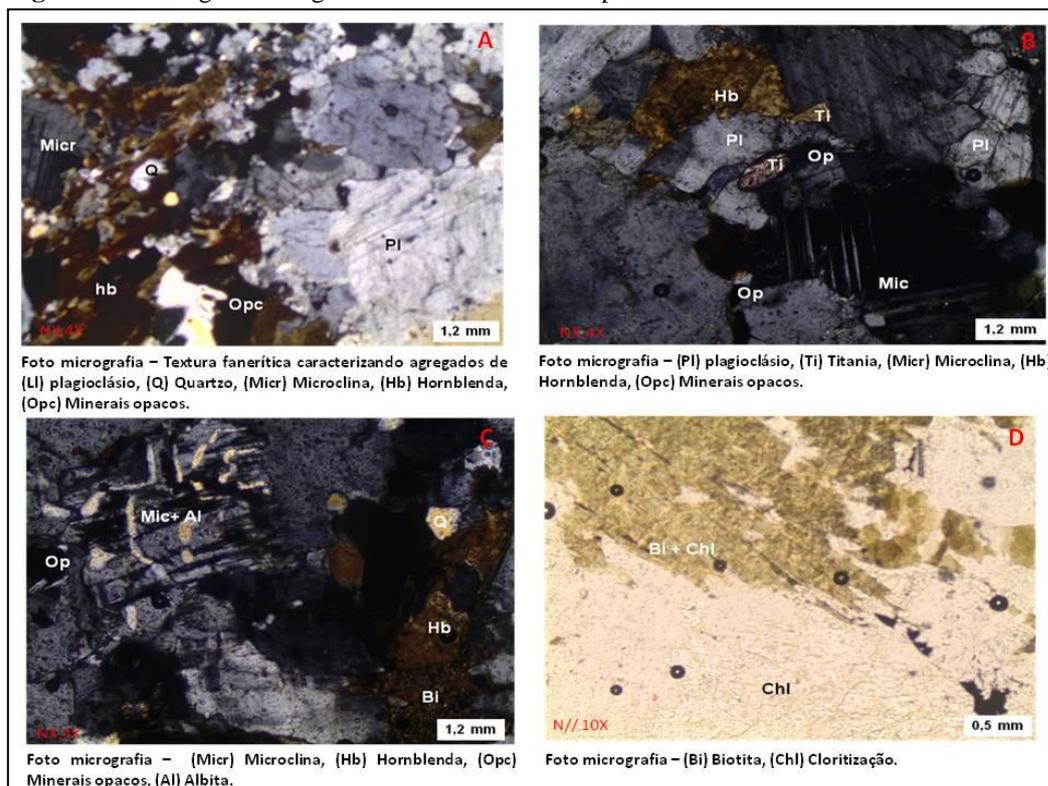
6.3.1.1 Granito de Sirinhaém

Analisando previamente o bloco rochoso, verificou-se para o granito de Sirinhaém que se apresentava ligeiramente intemperizado na superfície. A mesma apresentava coloração rosada, compacta, estando presentes quartzo e feldspato levemente avermelhado, com uma textura fanerítica com granulação média e grossa, contendo cristais de feldspato da ordem dos milímetros e uma estrutura de grãos em trama de quartzo-feldspática.

De maneira geral, a amostra é constituída por plagioclásio (predominante); microclina/ ortoclásio, quartzo, hornblenda (constituintes acessórios); titanita, minerais opacos, clorita e biotita (rocha inequigranular). Observou-se ainda a ocorrência da exibição de orientação incipiente evidente pela trama de forma dos plagioclásios e hornblenda. A textura que caracteriza o granito analisado é fanerítica com granulação média a grossa, onde os cristais de plagioclásio são > 6,0 mm o que pode indicar fluxo magmático e/ ou deformação incipiente. Na sua assembleia mineral/ paragênese observam-se duas gerações: em primeira ordem plagioclásio (oligoclásio) + feldspato

alcalino (microclina) + hornblenda + quartzo + biotita, e em segunda ordem de geração observa-se clorita+ minerais opacos (Figura 46).

Figura 46: Micrografias do granito de Sirinhaém a tempo zero.



Elaboração: Maurílio Moraes e Herika Barbosa, 2013.

Tomando-se como base as descrições das seções delgadas representadas através de micrografias das rochas utilizadas diretamente nesta pesquisa (Figura 46) observa-se que:

- O plagioclásio xenomórfico exibe uma boa geminação albita, às vezes com inclusões de quartzo milimétrico e textura mimerquítica;
- Para a microclina xenomórfica há predomínio de forma anhedral com boa geminação albita-periclina (xadrez). Também se evidencia textura antipertítica (microclina+ albita), ortoclásio com geminação carlsbad e textura gráfica;
- O quartzo é xenomórfico e incipiente ocorrendo como inclusões em plagioclásio com dimensão que não supera 2,0 mm;
- A titanita é xenomórfica crescendo por processo de alteração do feldspato cálcico, e às vezes nas bordas dos minerais opacos;
- A clorita é lamelar, e cresce imitando a biotita o que deixa sua presença bem suave, com dimensões que não superam 1,0 mm de eixo maior;

- Os minerais opacos têm sua ocorrência por vezes associada à titanita e substituindo a hornblenda, com dimensões de ordem milimétrica.

Na tabela 10 é apresentada a composição modal calculada do granito de Sirinhaém:

Tabela 10: Composição modal calculada do granito de Sirinhaém.

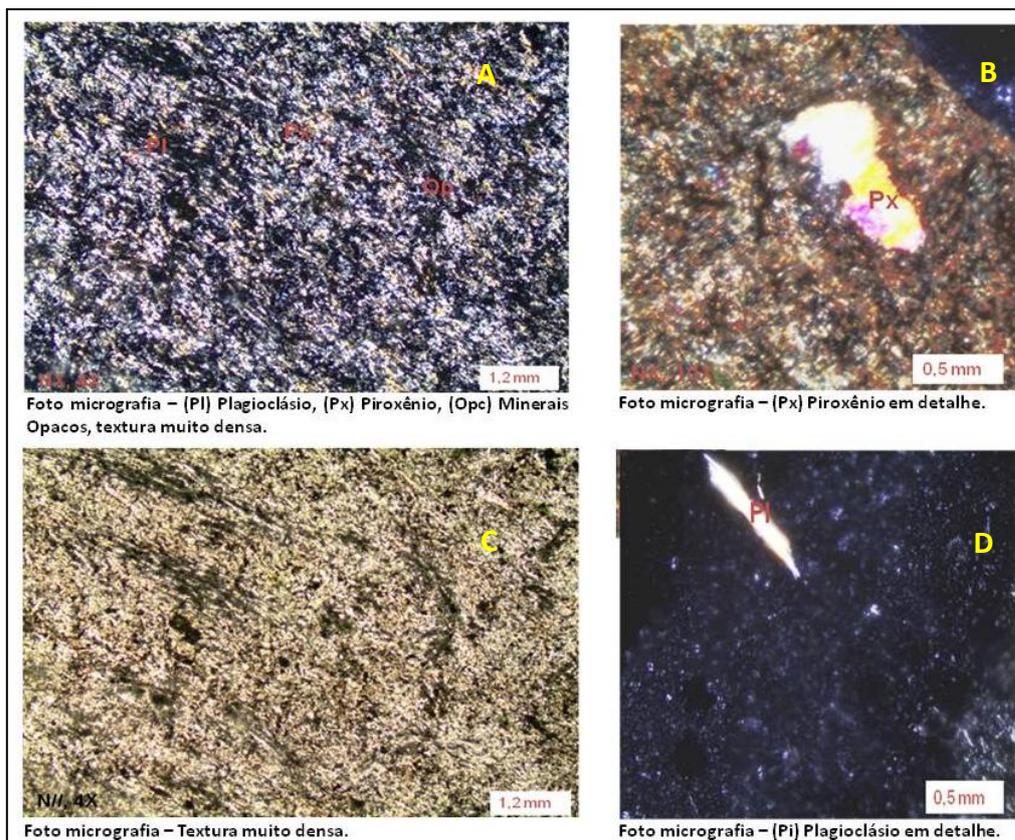
Mineral	Percentual
Plagioclásio	40%
Feldspato	30%
Quartzo	5%
Hornblenda	5%
Biotita	8%
Minerais Opacos	< 5%
Clorita	<1%
Titanita	<1%

Elaboração: Maurílio Moraes e Herika Barbosa, 2013.

6.3.1.2 *Basalto*

Ao investigar a amostra de mão verificou-se ser uma rocha de cor escura com cristais afaníticos densos (Figura 47- A e C), estando classificada no grupo das rochas ígneas eruptivas, denominada basalto mesocrático. Microscopicamente observou-se em sua composição mineralógica o predomínio de plagioclásio 60%, micro (<1 mm) (Figura 47- A e D); hipidiomórfico e piroxênio 40%, também micro (<1 mm) (Figura 47- A e B); hipidiomórfico, xeno-hipidiomórfico e minerais opacos >5 %, em uma textura inequigranular (Figura 47- A). É uma rocha hipocristalina, afanítica, composta de cristais de dimensões < 1 mm, a assembleia mineral que se ordena com: (1) plagioclásio + piroxênio + minerais opacos.

Figura 47: Micrografias do basalto a tempo zero.



Elaboração: Maurílio Moraes e Herika Barbosa, 2013.

6.3.1.3 Granito do Cabo

O granito do Cabo representa uma das rochas mais bem estudadas da Província Magmática do Cabo, correspondendo a um corpo ígneo de granulação fina a média, leucocrático, de composição álcali-feldspato granito (ortoclásio) e quartzo. O anfibólio (arfvedsonita) é o mineral máfico mais importante, sendo encontrado como hábito intersticial. Também ocorre como produto de transformação do anfibólio, a biotita, além de magnetita, fluorita, turmalina e cassiterita como acessórios.

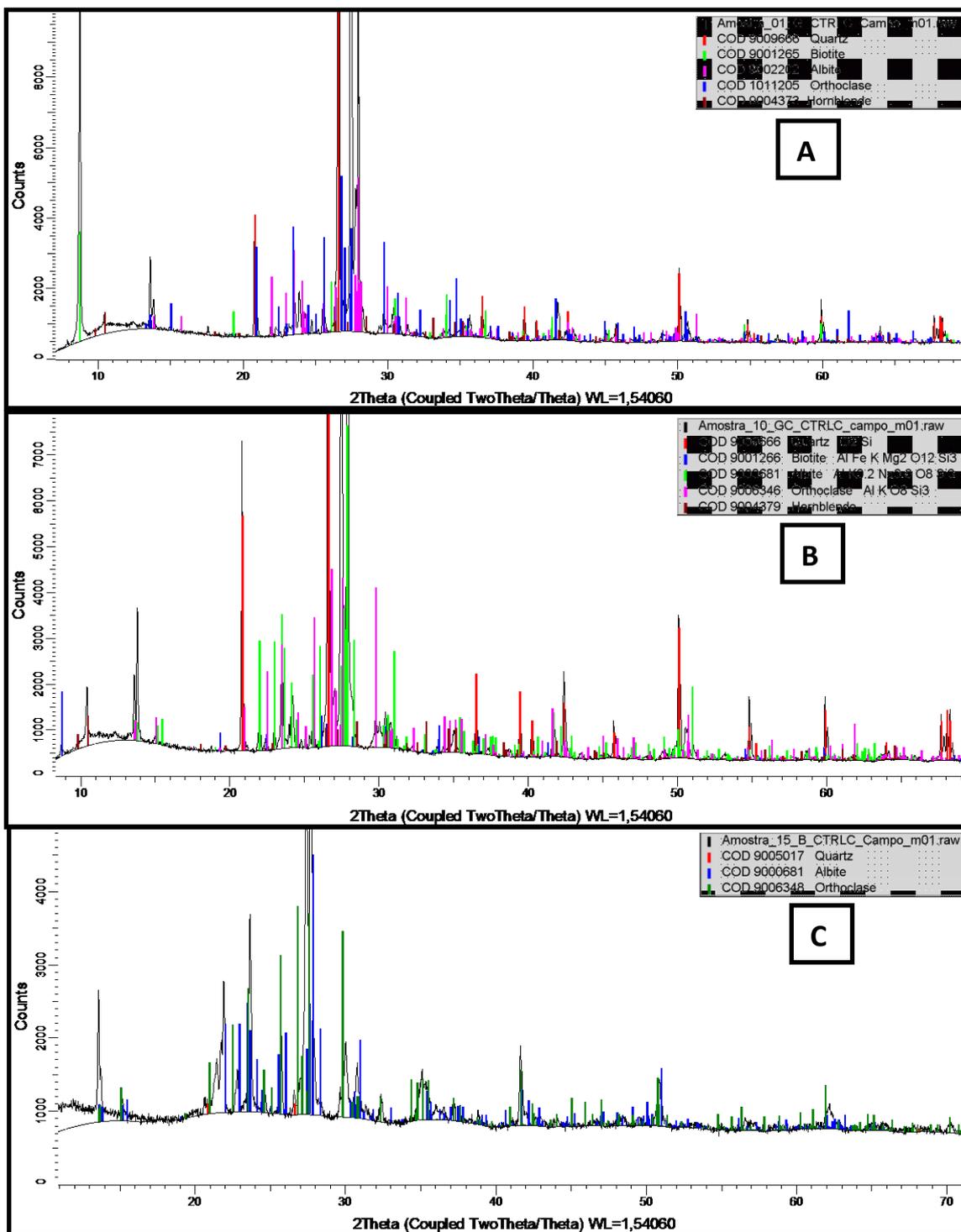
Estudos de ^{40}Ar (rocha total) e ^{39}Ar reportam a datação para o granito do Cabo em 111 Ma (LIMA FILHO, 2001; LIMA FILHO; SZATMARI, 2002 *apud* NASCIMENTO, 2003).

6.3.2 Difractometria de Raios-X (DR-X)

O procedimento de realização das DR-X's foi explicado detalhadamente no tópico de Material e Métodos. Serão aqui discutidos resultados de DR-X's referentes a

fragmentos rochosos os quais tiveram suas particularidades cristalográficas reveladas e assim interpretadas face ao ataque do ácido úsnico (USN) de *C. substellata* e do ácido oxálico comercial (AOX). A indexação dos dados foi realizada a partir da identificação dos minerais através dos picos encontrados nas amostras controle de campo/ tempo zero (Figura 48- A, B e C).

Figura 48: Dados indexados das amostras controle de campo (tempo zero).



Legenda: A- granito de Sirinhaém (campo/ tempo zero); B- granito do Cabo(campo/ tempo zero); C- basalto (campo/ tempo zero).

Elaboração: Pedro Guzzo e Alan Tino, 2014.

Na figura 48- A e B, representando o granito de Sirinhaém e o granito do Cabo, respectivamente, observa-se composição mineralógica semelhante para as duas rochas onde visualmente há um predomínio de albita e ortoclásio somado à presença de biotita, hornblenda e quartzo.

No que se refere ao basalto (Figura 48- C), predominou albita e ortoclásio, com quartzo também sendo identificado, estando presente de maneira muito discreta.

A composição química dos minerais constituintes de uma determinada rocha reflete nas espécies minerais presentes e na proporção entre as distintas fases minerais. Dentro desta perspectiva, está expressa na tabela 11 a composição química do granito de Sirinhaém, do granito do Cabo e do basalto analisados.

Tabela 11: Composição química das amostras controle de campo (tempo zero) do granito de Sirinhaém, do granito do Cabo e do basalto.

Minerais/ Rochas	Composição química
Quartzo/ GS; GC e B	SiO ₂
Biotita/ GS e GC	Al Fe K Mg ₂ Si ₃ O ₁₂
Albita/ GS; GC e B	Al KO ₂ NaO ₈ Si ₃
Ortoclásio/ GS; GC e B	Al KO ₈ Si ₃
Hornblenda/ GS e GC	*Mistura isomorfa de silicatos podendo conter associados Ca, Mg, Fe, Al, Na, Mn, Ti)

Legenda: GS- granito de Sirinhaém; GC- granito do Cabo; B-basalto

* Composição química baseada em dados apresentados por Teixeira *et al.* (2003).

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Todos os minerais detectados pelas DRX's listados na tabela 11 foram encontrados tanto no granito de Sirinhaém (GS) quanto no Granito Cabo (GC). Diferentemente, para o basalto não foi observada presença de biotita e hornblenda. Um panorama geral dos difratogramas (Figura 48-A, B e C) aponta que a rocha GS tem mais biotita que o GC. No que se refere à albita esta parece estar mais evidenciada nas rochas B e GC e menos presente no GS.

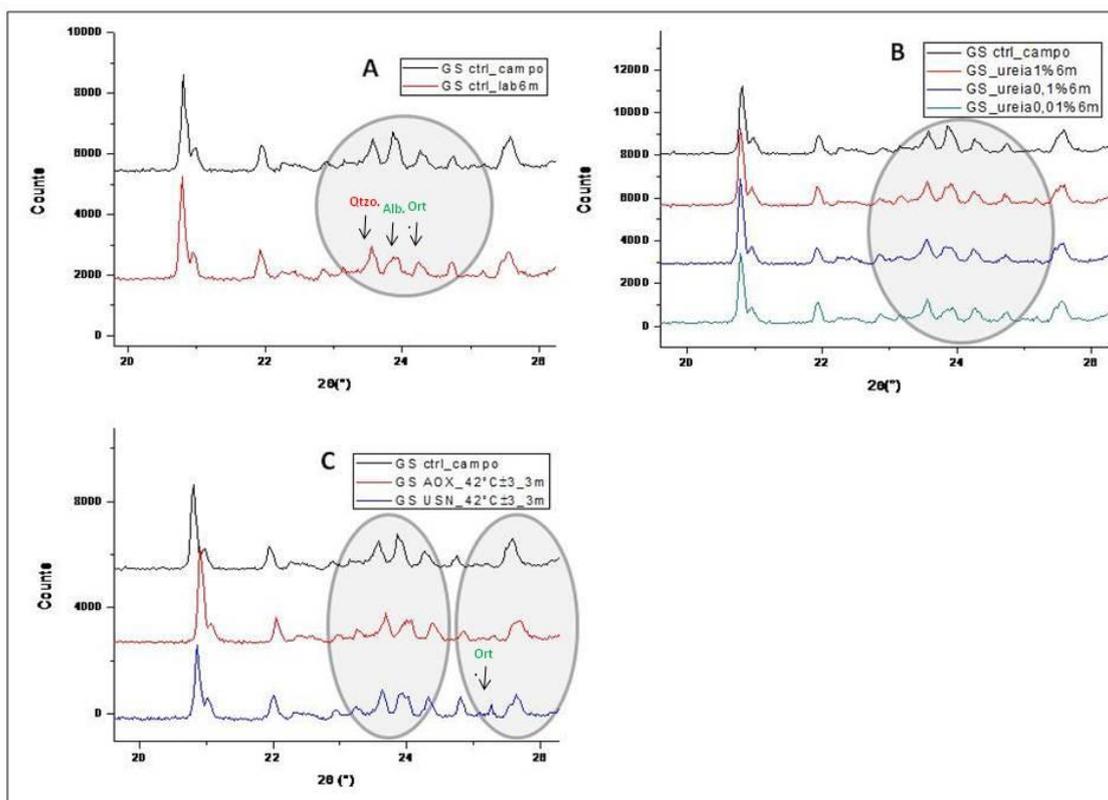
De acordo com as DRX's aqui apresentadas foi possível tomar como base as propriedades cristalográficas dos minerais constituintes das rochas testadas e, assim, observar de que maneira as condições laboratoriais influenciaram na relação liquen *in natura* x rocha e USN x AOX x temperatura, nas diferentes situações.

Nos difratogramas as alturas (intensidades) dos picos são diretamente proporcionais às intensidades dos efeitos de difração (KLEIN; DUTROW, 2012). Os picos estreitos, simétricos e bem definidos (mais intensos) caracterizam mineral com estrutura cristalina bem definida, podendo indicar ainda uma maior porcentagem deste mineral na amostra. Os minerais podem ser identificados ainda por picos menos intensos e largos e como mineral-traço.

6.3.2.1 Granito de Sirinhaém

Com base nos dados provenientes das análises de difratometria de Raios-X realizadas com o granito de Sirinhaém foram feitas algumas considerações. Abaixo estão descritos os difratogramas de acordo com o tempo de incubação da rocha e os demais tratamentos aplicados.

Figura 49: Difratogramas comparativos, em detalhe, de amostras de granito de Sirinhaém (GS).



Legenda: A- Controles de campo (tempo zero/ nenhum tratamento) e de laboratório (6 meses sob *C. substellata* borrifada com água deionizada); B- Controle de campo e GS sujeito à interação com *C. substellata* que durante 6 meses incorporou ureia (1%; 0,1% e 0,01%); C- Controle de campo e GS submetido à solução contendo ácido oxálico comercial (AOX) ou ácido úsnico de *C. substellata* (USN) durante 3 meses sob temperatura de 42°C±3.

Elaboração Herika Barbosa, 2014.

Na figura 49- A constatou-se que, embora de maneira sutil, o talo *in natura* de *C. substellata* mantido em laboratório durante 6 meses incrementou a interação de seus

compostos fenólicos com os minerais do granito de Sirinhaém (GS), pois comparando o controle de campo com o controle de laboratório percebe-se que houve uma diminuição significativa principalmente na intensidade e forma dos picos da albita ($\approx 23,5^\circ$ e $\approx 24^\circ$) e do ortoclásio ($\approx 24,5^\circ$ e $\approx 25^\circ$), comportamento não visualizado para o quartzo. Tais alterações pressupõem que houve deterioração dos primeiros minerais mencionados e, portanto, início de pedogênese pela ação biológica.

Ao visualizar a figura 49-B, onde o sistema GS-líquen foi mediado pela adição de fonte nitrogenada (ureia) durante 6 meses, notou-se que a concentração desta repercutiu diretamente na produção diferenciada de fenóis percolados e, conseqüentemente, na intensidade de atuação destes compostos sobre a rocha investigada. Como resultado desta interação, da mesma forma que foi anteriormente exposto para os materiais controle, os minerais que apresentaram alterações mais evidentes foram a albita ($\approx 23,5^\circ$ e $\approx 24^\circ$) e o ortoclásio ($\approx 24,5^\circ$ e $\approx 25^\circ$). Seus picos tenderam à diminuição e/ ou ao arredondamento, o que indica redução na intensidade cristalográfica dos componentes, comportamento visualizado principalmente do material proveniente das cúpulas contendo líquen- rocha que foram borrifados com ureia a 0,1% e 0,01%.

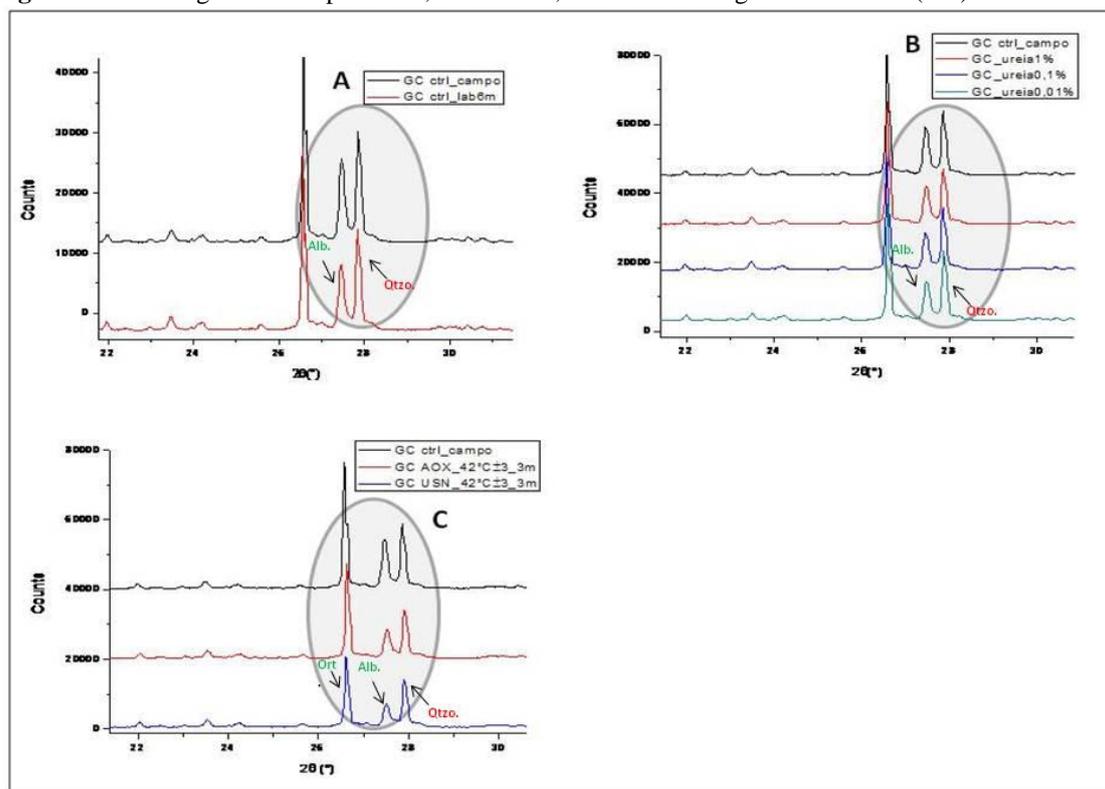
Na figura 49-C estão são apresentados dados resultantes das análises do GS submerso em solução contendo AOX como substância referência (padrão) e outra elaborada com USN puro de *C. substellata*, ficando incubados durante 3 meses a uma temperatura de $42^\circ\text{C}\pm 3$. Sob estas condições observou-se que os efeitos sobre a rocha foram perceptíveis tanto em contato com USN quanto com AOX, ratificando o papel de destaque destes compostos no processo de degradação de rochas. Também com base nestas considerações é possível afirmar que a elevada temperatura pode ter sido o fator responsável pelo aparecimento de um pico em USN $42^\circ\text{C}\pm 3$, correspondente ao ortoclásio ($\approx 25, 5^\circ$), antes pouco visível para GS controle de campo e GS AOX $42^\circ\text{C}\pm 3$ (ambos visualizados na figura 4-C), sugerindo o início de um processo de degradação mais evidenciado diante do USN.

6.3.2.2 Granito do Cabo

O granito do Cabo é uma rocha formada em profundidade e, embora tenha composição mineralógica semelhante à do granito de Sirinhaém, as condições geológicas em que foi formada confere peculiaridades cristalográficas e químicas, cujos resultados refletem nas análises realizadas. De acordo com Nascimento (2003), é uma rocha ácida, apresentando $\text{SiO}_2 > 70\%$.

Com base na figura 50 foi possível compreender a interação estabelecida entre o granito do Cabo e os compostos químicos testados.

Figura 50: Difratogramas comparativos, em detalhe, de amostras de granito do Cabo (GC).



Legenda: A- Controles de campo (tempo zero/ nenhum tratamento) e de laboratório (6 meses sob *C. substellata* borrifada com água deionizada); B- Controle de campo e GC sujeito à interação com *C. substellata* que durante 6 meses incorporou ureia (1%; 0,1% e 0,01%); C- Controle de campo e GC submetido à solução contendo ácido oxálico comercial (AOX) ou ácido úsnico de *C. substellata* (USN) durante 3 meses sob temperatura de $42^\circ\text{C} \pm 3$.

Elaboração Herika Barbosa, 2014.

No difratograma representado pela figura 50-A encontram-se discriminados os dados de GC controles de campo (tempo zero) e de laboratório (6 meses). Os resultados apontaram que o fator tempo foi crucial na relação mantida entre os minerais da rocha e o talo *in natura* de *C. substellata*. Nota-se que aos 6 meses de incubação (Figura 50-A), o líquen vivo interagiu com a rocha, dado corroborado pela visível diminuição

estabelecida no pico correspondente à albita ($\approx 27,5^\circ$), diferentemente do quartzo ($\approx 28^\circ$) que manteve-se praticamente inalterado.

Para o granito do Cabo incubado com líquen e ureia (Figura 50-B), verificou-se sutil modificação na intensidade do pico do ortoclásio ($\approx 26,5^\circ$) em todas as concentrações deste composto nitrogenado. No que se refere ao material sujeito à ação direta de USN e AOX em temperatura elevada (Figura 50-C), foi observada uma diminuição bastante significativa principalmente para o ortoclásio ($\approx 26,5^\circ$) e para a albita ($\approx 27,5^\circ$) e menos intensa para o quartzo ($\approx 28^\circ$), modificação esta possivelmente impulsionada pelo fator temperatura e, nesta condição, o USN foi à substância orgânica que mais afetou a mineralogia da rocha testada.

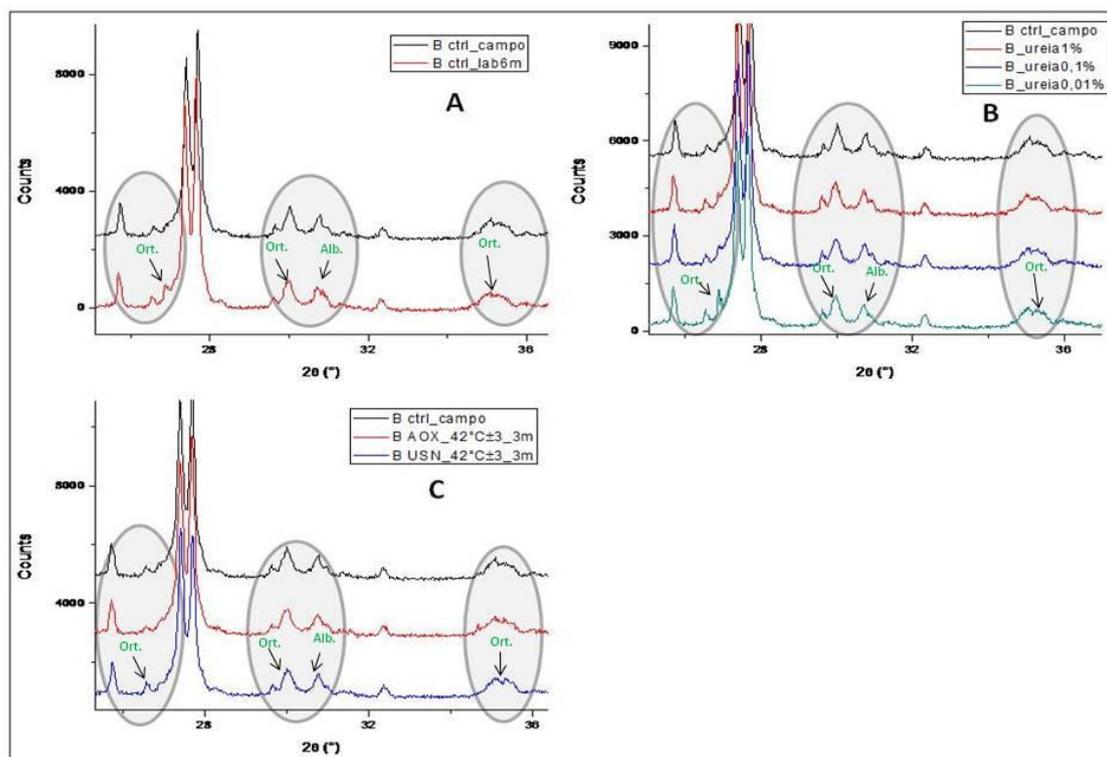
6.3.2.3 Basalto

Com base na figura 51 serão apresentados os resultados adquiridos para o basalto que foi submetido a diferentes tratamentos laboratoriais.

O basalto (B) é uma rocha básica e possui composição mineralógica bastante diferente da do GS e GC, característica que contribuiu para que tenha apresentado uma configuração diversa àquelas rochas.

Na figura 51-A, representando as amostras controle (campo e laboratório) referentes ao basalto, notou-se uma alteração no ortoclásio ($\approx 27^\circ$), tratando-se do surgimento de um pico particularmente aos 6 meses, anteriormente não identificado. Nesta mesma figura também foi evidenciada uma diminuição nas intensidades dos picos e arredondamentos dos mesmos, indicando alteração dos minerais. Tais mudanças foram verificadas para o ortoclásio ($\approx 30^\circ$ e $\approx 35^\circ$) e a albita ($\approx 31^\circ$), o que implica afirmar que quanto maior o tempo de contato líquen-rocha, maior a relação química estabelecida entre eles favorecendo o intemperismo.

Figura 51: Difratogramas comparativos, em detalhe, de amostras de basalto (B).



Legenda A- Controles de campo (tempo zero/ nenhum tratamento) e de laboratório (6 meses sob *C. substellata* borrifada com água deionizada); B- Controle de campo e B sujeito à interação com *C. substellata* que durante 6 meses incorporou ureia (1%; 0,1% e 0,01%); C- Controle de campo e B submetido à solução contendo ácido oxálico comercial (AOX) ou ácido úsnico de *C. substellata* (USN) durante 3 meses sob temperatura de $42^{\circ}\text{C}\pm 3$.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Ao incorporar a ureia no sistema fechado líquen-rocha em laboratório *C. substellata* teve seu metabolismo fenólico alterado por este composto promovendo consequente percolação de substâncias para o substrato rochoso. De acordo com a figura 51-B a adição da ureia contribuiu na cristalografia do ortoclásio ($\approx 27^{\circ}$), principalmente sobre efeito de ureia a 0,01%, onde se observa pico sobressaltado e mais bem delineado que nos tratamentos com ureia a 1% e 0,1%. Interferências também foram registradas para o ortoclásio ($\approx 30^{\circ}$ e $\approx 35^{\circ}$) e a albita ($\approx 31^{\circ}$), diante de todas as concentrações de ureia utilizadas.

Avaliando o efeito da temperatura elevada ($42^{\circ}\text{C}\pm 3$) na reação química de USN e AOX na interação com basalto, observou-se que o pico correspondente ao ortoclásio ($\approx 27^{\circ}$) foi discretamente reduzido diante do AOX e em contato com o USN este mesmo mineral teve seu pico sutilmente evidenciado em relação ao controle de campo (Figura 51-C). Para os picos situados nas mediações de $\approx 30^{\circ}$ e $\approx 31^{\circ}$ (Figura 51-B), notou-se quando da ação do AOX um arredondamento e para o USN as alterações se deram

menos discretamente, mas também se fizeram presentes (Figura 51-B). Modificações também foram verificadas em outro pico indicativo do ortoclásio ($\approx 35^\circ$) que se apresentou de forma mais arredondada e irregular.

Sabe-se que na natureza as variáveis ambientais em que se processa o intemperismo exercem influência direta nas reações de alteração (tipo do substrato, velocidade dos processos químicos e físicos e intensidade). Estes são os fatores de controle do intemperismo, basicamente representados pelo material originário, clima, relevo, topografia, biosfera e tempo. Neste contexto, vale salientar que o intemperismo de rochas depende da natureza dos minerais constituintes, de sua textura e estrutura. Desta forma, uma rocha silicática, a exemplo do granito, apresenta mais resistência que um mármore (rocha carbonática). Isto ocorre como resultado da variação dos minerais que compõem as rochas, os quais sofrem alteração em velocidades variadas, uma vez que possuem graus de susceptibilidade diferenciados.

Tomando-se como base a série de Goldich (TEIXEIRA *et al.*, 2008) será apresentada na tabela 12 a ordem de estabilidade frente ao intemperismo dos minerais mais comuns, onde serão destacados (*) aqueles que têm relação direta com a ordem de cristalização do magma.

Na tabela 12 é possível observar a hierarquia de estabilidade dos minerais, como também a relação que esta variável mantém com a velocidade de intemperismo.

Tabela 12: Série de Goldich: ordem de estabilidade frente ao intemperismo dos minerais mais comuns.

ESTABILIDADE DOS MINERAIS	VELOCIDADE DE INTEMPERISMO
Mais estável	Menor
Óxidos de ferro (hematita)	↓
Hidróxidos de alumínio (gibbsita)	
*Quartzo	
Argilominerais	
Muscovita	
*Ortoclásio	
*Biotita	
*Albita	
Anfibólios	
Piroxênios	
Anortita	
Olivina	
Calcita	
Halita	
Menos estável	

Fonte: Teixeira *et al.* (2008).

* Minerais identificados na corrente tese (através de Difractometria de Raio-x) no granito de Sirinhaém, no granito do Cabo e no basalto.

Evidencia-se na tabela acima que a grande estabilidade do quartzo é uma condição básica para que os resultados encontrados nas difratometrias do GS, GC e B em relação a este mineral tenha se apresentado sem alterações significativas, o que não descarta a possibilidade do mesmo também ter sido atacado pelos ácidos orgânicos e tenha iniciado uma etapa de deterioração.

A mesma tabela indica que a albita e o ortoclásio, respectivamente, são minerais menos estáveis que o quartzo, informação corroborada pelos dados de DRX's das amostras controles campo e de laboratório. O quartzo é o último mineral a cristalizar-se por ser mais resistente às variáveis que causam o intemperismo. Porém, ele não é

inalterável, pois em condições de clima tropical, o intemperismo químico pode dissolvê-lo (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

Um dos parâmetros fundamentais para a caracterização composicional de rochas magmáticas é o teor de sílica, sendo o granito uma rocha ácida formada em grandes profundidades e o basalto uma rocha básica formada mais próxima à superfície (POPP, 1998; TEIXEIRA *et al.*, 2008; MONROE; WICANDER, 2009). Segundo os mesmos autores, estas considerações remetem ao fato de que nas rochas ígneas ácidas a abundância de sílica resulta na cristalização de quartzo. Este, por sua vez, representa o excesso de sílica, ou sílica livre, não incorporada ao retículo dos demais minerais silicatados. Nas rochas ácidas predominam minerais félsicos, de cores claras e com altos teores de Si, Al, Na e K. Já nas rochas básicas os baixos valores de sílica implicam aumento concomitante no teor dos demais componentes químicos a exemplo de Mg, Fe e Ca, conferindo às rochas desta natureza, coloração escura.

Apesar de terem composições mineralógicas semelhantes, o granito de Sirinhaém (GS) e o granito do Cabo (GC) possuem particularidades em relação ao percentual de elementos químicos presentes, velocidade e tempo de formação, tendo sido estes fatores que influenciaram no comportamento diferente entre ambas, frente à ação de compostos orgânicos. Quanto ao GS, esta rocha possui textura fanerítica com granulação média a grossa, configuração típica de rochas que sofreram um arrefecimento lento em profundidade sendo os minerais félsicos (feldspato + sílica) maioria. Com relação ao granito do Cabo, Borba e Sial (1979) admitiram duas hipóteses para a formação do mesmo. Uma seria a partir de um líquido granítico pobre em H₂O e enriquecido em álcalis (sais provenientes de metais alcalinos a exemplo de Na e K), gerado na crosta inferior ou média, e a outra como produto de diferenciação de um magma basáltico.

A biosfera tem participação direta no intemperismo através da formação de moléculas orgânicas que são capazes de complexar cátions dos minerais colocando-os em solução. Sabe-se que os líquens têm um significativo impacto no intemperismo químico de rochas devido à excreção de vários ácidos orgânicos, particularmente o ácido oxálico, que dissolve os minerais de quelação complexa com cátions metálicos. Este processo contribui para alteração da composição química da rocha, colaborando para a formação de um manto de intemperismo (CHEN *et al.*, 2000). Na natureza os minerais primários e secundários que compõem a interface líquen-rocha estão sujeitos a

processos complexos envolvendo o organismo, ácidos orgânicos e trocas iônicas (JONES; WILSON, 1985; WIERZCHOS; ASCASO, 1996; BRODO *et al.*, 2001).

Na interação entre *C. substellata in natura* com o granito de Sirinhaém e o granito do Cabo ficou evidenciada influência dos fenóis desta espécie, destacando que neste processo o fator tempo foi determinante, uma vez que contribuiu para potencializar os efeitos causados pelos compostos químicos percolados para a rocha. Os difratogramas apontaram que principalmente a albita e o ortoclásio interagiram de forma mais intensa com o USN e o AOX.

No intemperismo de rochas graníticas, minerais micáceos a exemplo da biotita são afetados de forma significativa por ácidos orgânicos em condições laboratoriais, como demonstraram Song e Huang (1988). Os autores citados demonstraram que a biotita sofreu alterações morfológicas e químicas. Nesta mesma perspectiva, ao analisarem resíduos de biotita intemperizada, Varadachari *et al.* (1994) revelaram a ocorrência de grandes alterações na morfologia dos cristais deste mineral, tendo sido tal processo influenciado por agentes atmosféricos.

Sobre o granito de Sirinhaém (Figura 50-C) a temperatura de $42^{\circ}\text{C} \pm 3$ foi um fator que contribuiu nas reações químicas entre seus minerais e os fenóis liquênicos. Diante do contato com o AOX e o USN os valores obtidos, tanto para o ortoclásio quanto para a albita, se mantiveram inferiores àqueles apresentados pelos materiais controle e aos submetidos à ureia, o que sugere desgaste do mineral. Ainda sobre a mesma figura, fazendo uma análise comparativa entre o AOX e o USN ficou comprovado que este fenol extraído de *C. substellata* contribuiu de forma mais significativa no processo de degradação da rocha.

Ascaso e Galvan (1976) investigaram a ação de atranorina, ácido norstíctico, ácido estíctico e ácido úsnico, sendo estes compostos comumente encontrados no líquen da espécie *Parmelia conspersa*, que costuma se desenvolver sobre rochas ácidas (CULBERSON, 1970). Na mesma pesquisa os autores adotaram o ácido oxálico como substância padrão porque várias espécies liquênicas contêm esta substância em seu talo. Para tal, analisaram-se as reações de interação ocorridas entre estes ácidos e minerais primários (albita, biotita, muscovita e quartzo) de granito e gnaiss coletados em Madrid (Espanha). Os resultados, avaliados através de espectrofotometria, apontaram que as amostras rochosas mantidas a um maior tempo de exposição às substâncias liquênicas, foram as que mais se complexaram.

O ácido oxálico secretado por micobiontes de muitos líquens é comumente considerado pelo papel essencial que desempenha no intemperismo de rochas e minerais. Isso é confirmado pela ocorrência universal de oxalatos de metal na interface líquen-rocha e no próprio talo líquênico. A dissolução de várias rochas e minerais na presença de oxálico tem sido demonstrada em condições experimentais. Geralmente o maior efeito do ataque deste ácido na degradação de rochas é atribuído à presença de íons de hidrogênio e à formação de cátions complexados. Assim, eles formam estruturas resultantes do ataque de íons de hidrogênio, onde tendem a formar complexos de cátions orgânicos com ácido oxálico, que tem grupos OH^{-1} e COOH^{-1} grupos em posição orto (CHEN *et al.*, 2000).

Além de ser encontrado em algumas espécies líquênicas, o ácido oxálico também é proveniente de outros microrganismos que, associados a comunidades de líquens ou independentes, incluem uma quantidade de cianobactérias, algas verdes, fungos variados, e numerosas bactérias (JACKS, 1965; URBANUS *et al.*, 1978; FRIEDMANN; WEED, 1987; DEL MONTE *et al.*, 1987). Ao investigar a ação do ácido oxálico em exsudados de várias espécies líquênicas, sobre a biotita, Figueiredo *et al.* (1993 *apud* SILVA, 2006) observaram através de DRX's que houve a extração parcial do ferro do mineral sem introduzir a oxidação, na qual picos diferentes dos da amostra controle foram identificados.

Silva (2002) testou a ação de ácido fumarprotocetrárico e da atranorina (fenóis líquênicos de *C. verticillaris*) sobre granito e calcários do tipo dolomítico e biodetrítico. O autor observou que o calcário dolomítico foi a rocha que sofreu mais alteração face ao ataque das substâncias, corroborando que a composição química que é diferente para estas duas rochas, foi um fator essencial na relação com os compostos orgânicos do líquen. Do mesmo modo, Silva *et al.* (2001), ao investigarem o comportamento de ignimbrito submetido à ação dos fenóis de *C. substellata*, demonstrou a ação pedogenética sobre os constituintes mineralógicos da rocha.

Costa (2003) também pôde corroborar através do emprego de DR-X's que o USN de *C. substellata* exerce influência sobre a mineralogia de basalto, tanto em condições de temperatura ambiente quanto de temperatura elevada (40°C). Barbosa (2009) verificou que este mesmo composto líquênico foi eficiente na deterioração de migmatito e que quanto maior foi o tempo de exposição da rocha ao ácido úsnico, maior foi a variação observada. Na corrente tese foi apresentado através de DRX's resultados

semelhantes para o ácido úsnico, onde rochas ígneas (granito e basalto) ao sofrerem ataque deste fenol proveniente de *Cladonia substellata* tiveram sua mineralogia afetada.

Vale ressaltar a relevante pesquisa realizada por Ascaso (1985), que estudou a relação existente entre a interface líquen-rocha, observando o comportamento resultante do contato entre *Parmelia conspersa* com seu substrato (granito). As análises levaram à identificação de cristais de caulinita, haloisita e sílica amorfa.

Prieto *et al.* (1997) analisaram a interação de líquens das espécies *Tephromela atra* e *Ochrolechia parella*, que são considerados como uns dos líquens mais abundantes entre os colonizadores de monumentos graníticos da Galícia (Noroeste da Espanha), com um granito utilizado na construção de monumentos. Além da confirmação de participação líquênica intemperizando fisicamente esta rocha, também foram constatadas transformações químicas e mineralógicas. Entre as modificações visualizadas, foi destacada a perda de potássio da biotita com modificação deste mineral em vermiculita hidroxialumínica e neoformação de calcita nos talos líquênicos. Os autores enfatizaram a formação de minerais de cálcio, uma vez que o granito é uma rocha pobre em teores de cálcio.

Particularmente o USN é considerado composto orgânico relevante entre as espécies líquênicas existentes no planeta, fazendo dele um fenol de contribuição significativa no que cerne ao intemperismo químico sobre rochas. Sua localização no líquen se dá de forma extracelular, no córtex sendo este um dos fatores que provavelmente proporciona uma íntima relação deste metabólito secundário com o substrato (NASH III, 2010). Segundo Chen *et al.* (2000), a presença de grupos polares como o OH, CHO e COOH em posições orto de muitos compostos líquênicos, teoricamente justificam a habilidade quelante destes compostos. Experimentos realizados por Iskander e Syers (1972) utilizando vários compostos líquênicos em soluções contendo biotita, granito e basalto, demonstraram a decomposição destas rochas, as quais apresentaram colorações resultantes da complexação com íons metálicos, sendo assim indicativos de decomposição de minerais silicatados. Resultados semelhantes foram demonstrados por Ascaso e Galvan (1976).

6.3.3 ICP/ AES (Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Aplicado)

O uso do ICP/ AES proporcionou neste trabalho uma análise elementar dos constituintes das rochas ígneas estudadas. Para cada elemento analisado levou-se em

consideração os limites de detecção expostos na tabela 13. Quando abaixo do quantitativo mínimo, foi atribuído valor zero, representado pela célula em branco como demonstrado na planilha (Anexo A).

Tabela 13: Limites de detecção (mg/l) dos íons metálicos identificados no granito do Cabo, no granito de Sirinhaém e no basalto.

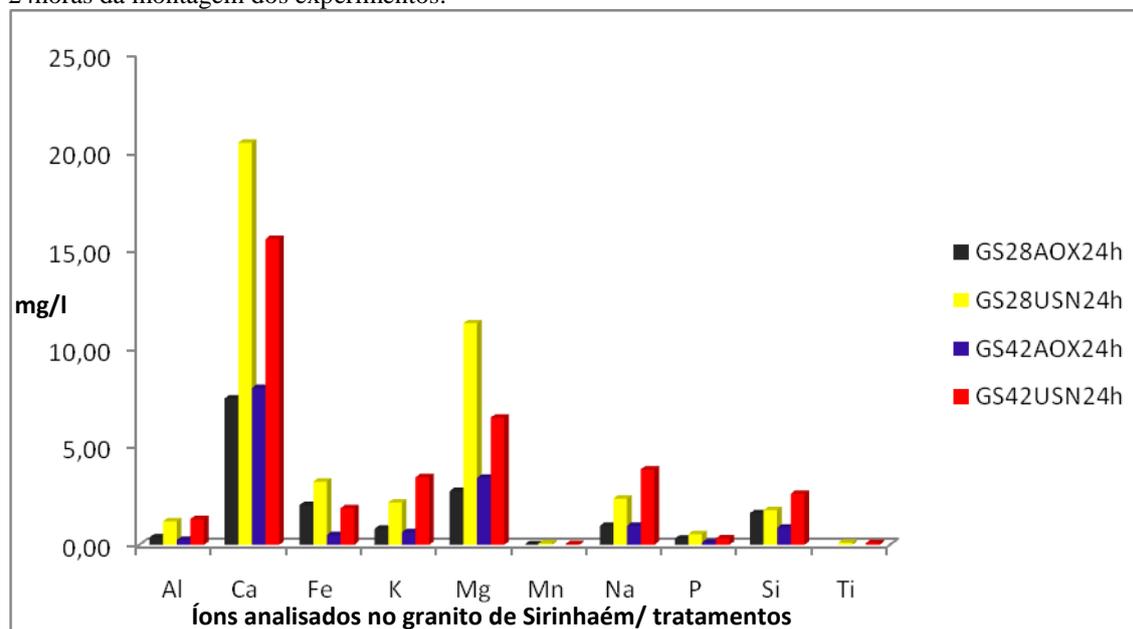
Elementos (mg/l)										
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
Limites de detecção:	30	10	2	200	0.1	3	5	30	12	20

Elaboração: Carla Rodrigues, 2014.

6.3.3.1 Granito de Sirinhaém

Com base nos dados de ICP/ AES realizados nas amostras de granito de Sirinhaém pôde-se fazer algumas considerações. Para o granito de Sirinhaém (GS) (Figura 52), os resultados mostraram que com 24 horas de incubação foi possível notar a ocorrência de interação entre os minerais da rocha e os compostos orgânicos testados.

Figura 52: Granito de Sirinhaém incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado às 24horas da montagem dos experimentos.



Legenda: GS28AOX24h- Granito de Sirinhaém submetido a $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; GS28USN24horas- Granito de Sirinhaém posto em $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 24horas; GS42AOX24h- Granito de Sirinhaém exposto a $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em uma solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; GS42USN24h- Granito de Sirinhaém em $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso na solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 24horas.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

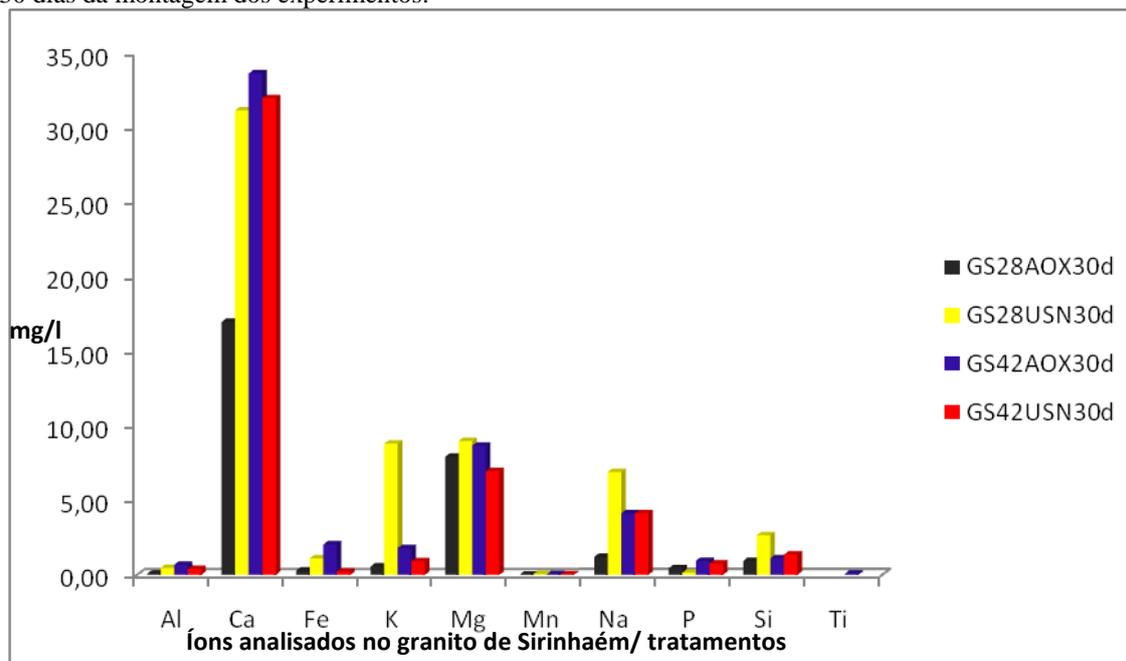
O panorama acima apresentado pressupõe a grande disponibilidade de íons em solução no primeiro contato com os compostos orgânicos. Tal comportamento dos íons ficou evidenciado através da concentração que se mostrou diferenciado devido ao tempo de exposição das rochas aos tratamentos (AOX e USN) e também a temperaturas diferentes ($T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ e $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$).

Diante da ação do USN de *C. substellata* sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ (GS28USN24h) os elementos iônicos mais relevantes no processo de quelação com o GS foram o cálcio (20,48 mg/l), o magnésio (11,29 mg/l) e o ferro (3,22 mg/l). Nestas mesmas condições de temperatura (GS28AOX24h) o cálcio (7,46 mg/l), o magnésio (2,737 mg/l) e o ferro (2,026 mg/l) apresentaram menor concentração quando mantidos em contato com AOX o que demonstra a relevante contribuição do USN na quelação dos íons desta rocha, especialmente diante do cálcio, do magnésio e do ferro.

Para o GS mantido por 24h incubado com ácido oxálico sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ (GS42AOX24h) observa-se, como mostrado na figura 52, que embora em índices inferiores àqueles encontrados para o USN, as concentrações iônicas mantiveram-se presentes principalmente para o Ca (7,985 mg/l), Mg (3,407 mg/l) e Na (0,969). De maneira geral, tanto na temperatura ambiente, quanto em temperatura elevada, o USN exerceu maior influência sobre os minerais desta rocha, quando comparado com a atuação do AOX.

Tomando como base a figura 53, ao analisar os resultados do granito de Sirinhaém coletado aos 30 dias, mantido em $T=28^{\circ}\text{C}$ (GS28USN30d e GS28AOX30d) foi verificado que o fator tempo quando comparado aos resultados de 24h (Figura 52), intensificou a ação do USN incrementando as concentrações do Ca (31,17 mg/l), K (8,806 mg/l), Na (6,906 mg/l) e Si (2,661 mg/l).

Figura 53: Granito de Sirinhaém incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 30 dias da montagem dos experimentos.



Legenda: GS28AOX30d- Granito de Sirinhaém submetido a $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; GS28USN30d- Granito de Sirinhaém sujeito a $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 30 dias; GS42AOX30d- Granito de Sirinhaém exposto a $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; GS42USN30d- Granito de Sirinhaém sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico durante 30 dias.

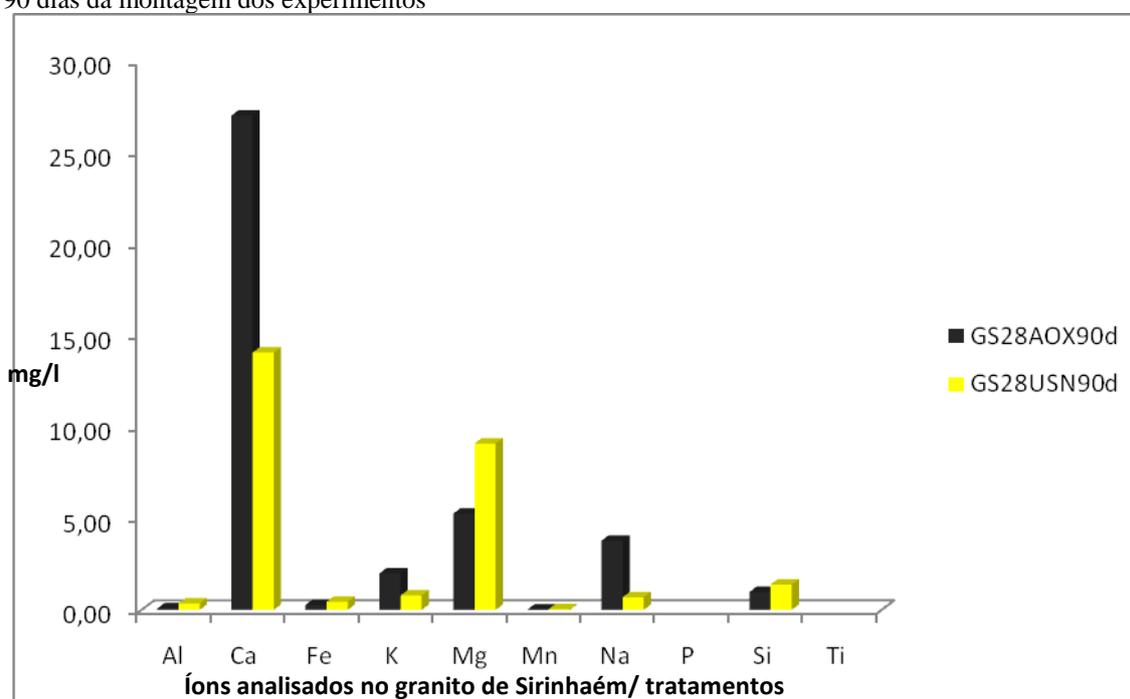
Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Ainda com base na figura 53, o AOX foi mais influente na complexação com Ca (16,98 mg/l) e Mg (7,924 mg/l). Assim, para os experimentos mantidos sob $T=28^{\circ}\text{C}$, porém em contato com AOX (GS28AOX30d) verificou-se que este foi responsável por índices menores que os do USN, ratificando a grande importância deste composto líquênico de *C. substellata* no intemperismo. Ainda aos 30 dias em temperatura ambiente e interação com AOX, comparando com os dados anteriores de 24h, verificou-se para esta rocha que o passar do tempo contribuiu para uma redução nos teores de Fe, Mg e P.

Ao avaliar a influência do aumento da temperatura ($T= 42^{\circ}\text{C} \pm 3$) sobre os sistemas GS42USN30d e GS42AOX30d por 30 dias, observou-se que a interação dos íons foi mais intensa diante do AOX do que do USN. É possível que a elevada

temperatura por um longo período de incubação tenha comprometido a composição química do ácido úsnico (USN) degradando-o (isto só ocorre acima dos 40 graus), acarretando numa menor afinidade do mesmo, porém não menos significativa, deste composto na relação com os minerais do granito de Sirinhaém. Nota-se ainda que, com exceção do Ca, para todos os demais elementos iônicos foram encontrados mais íons quelados pelo AOX do que pelo USN, ao que tudo indica pelo exposto anteriormente. A figura 54 demonstra as configurações iônicas encontradas no granito de Sirinhaém incubado durante 90 dias.

Figura 54: Granito de Sirinhaém incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 90 dias da montagem dos experimentos



Legenda: GS28AOX90d- Granito de Sirinhaém submetido a $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 90 dias; GS28USN90d- Granito de Sirinhaém sujeito a $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 90 dias.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Considerações feitas sobre o granito de Sirinhaém aos 90 dias, como se observa na figura 54 (GS28USN90d e GS28AOX90d), foram mantidas apenas diante de temperatura ambiente. Nesta condição experimental foi evidenciada uma ação mais significativa do AOX do que do USN em se tratando dos íons de Ca (27,03 mg/l), K (1,990 mg/l) e Na (3,779 mg/l), panorama contrário ao que se verificou para estes mesmos elementos aos 30 dias (Figura 53), onde o USN teve destaque.

Estando a rocha exposta ao fenol USN, aos 90 dias de experimentos os elementos Mg (0,787 mg/l) e o Si (1,388 mg/l) foram os íons com concentrações mais representativas quando comparadas aos dados do granito de Sirinhaém acondicionado com AOX. Vale ressaltar que o Fe, o Al e o Si também demonstraram interação com USN, estando os valores destes elementos superiores ao obtidos pelos AOX nesta mesma condição.

Ao final dos experimentos de 90 dias realizados com granito de Sirinhaém (Figura 54), foi observado que exceto o P e o Si, todos os demais elementos continuaram interagindo de forma mais intensa tanto com AOX quanto com USN. Constatou-se ainda que em contato com o USN, com exceção do Ca, todos os demais elementos encontrados nas amostras tiveram sua concentração reduzida, o que pressupõe que maior parte dos íons possivelmente já foram quelados pelos compostos orgânicos estudados nos primeiros contatos tornando-os menos disponíveis.

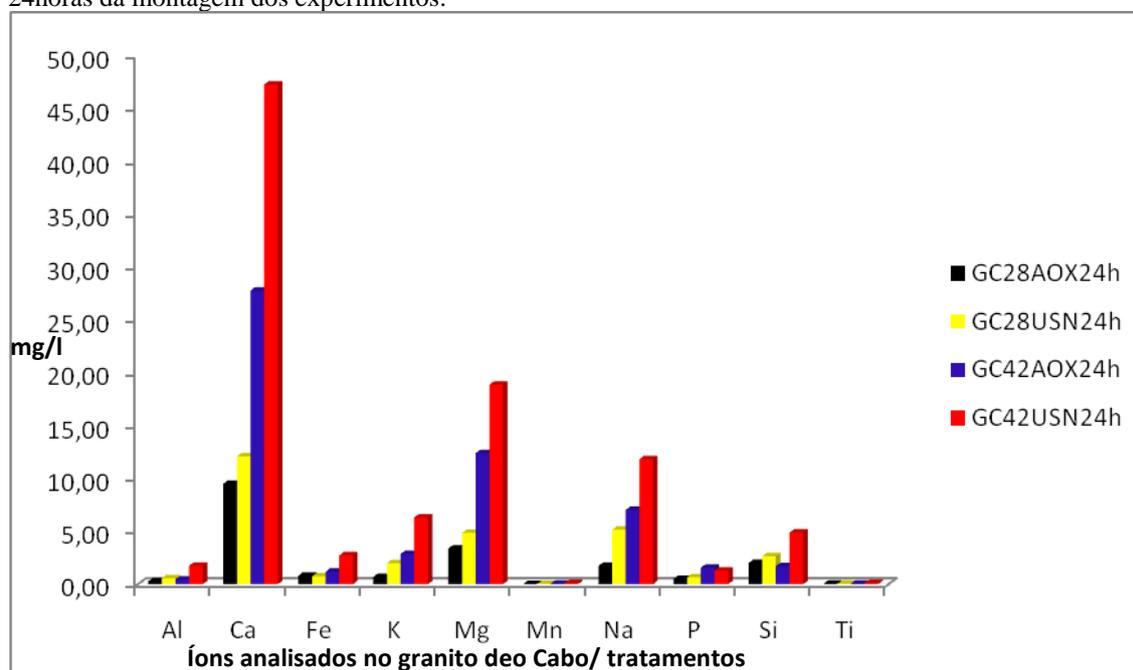
Para esta mesma rocha, de maneira geral, percebeu-se que a temperatura extrema ($T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$) durante 90 dias em temperatura elevada proporcionou índices relevantes na quelação dos íons do granito de Sirinhaém com o USN, superiores aos do AOX para todos os íons detectados. Em contrapartida, tais valores ficaram abaixo dos resultados de temperatura ambiente. Sabe-se que na natureza as reações químicas normalmente são impulsionadas diante do aumento de temperatura, porém vale ressaltar que fenóis liquênicos podem ter intensificado ou minimizado sua ação, diante das condições ambientais impostas. Os limites de tolerância de líquens em condições de hidratação são menores do que os de plantas superiores, e muitos líquens, incluindo espécies tropicais, morrem quando a temperatura do talo situa-se entre $35^{\circ}\text{C} - 43^{\circ}\text{C}$ (NASH III, 2010). É provável que diante deste quadro as atividades metabólicas (entre elas a produção de fenóis) decaíam, o que influencia na fisiologia e morfologia destes organismos. Porém, vale ressaltar que em ambientes secos, na temperatura de 60°C , é possível encontrar líquens crescendo em lugares abertos e apresentando maior tolerância a altas temperaturas. Geralmente, líquens crescendo em recintos abertos têm uma maior tolerância a altas temperaturas.

6.3.3.2 *Granito do Cabo*

Ao ser incubado durante 24h com USN e AOX (Figura 55) o granito do Cabo demonstrou interação já desde o início dos experimentos.

De acordo com os dados do granito do Cabo (GC) representados na figura 55, os minerais desta rocha foram complexados pelos compostos orgânicos (USN e AOX) desde o primeiro contato ocorrido às 24h de incubação. Esta interação se deu de forma mais intensa para o Ca (47,30 mg/l), Mg (18,88 mg/l) e Na (11,83 mg/l), provenientes da rocha mantida em contato com USN em temperatura de $42^{\circ}\text{C}\pm 3$ (GC42USN24h) do que com o AOX nesta mesma condição (GC42AOX24h). Vale ressaltar que também foram influenciados por ambos os compostos os íons de Al, Fe, K, P e Si, embora em concentrações menores.

Figura 55: Granito do Cabo incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado às 24horas da montagem dos experimentos.



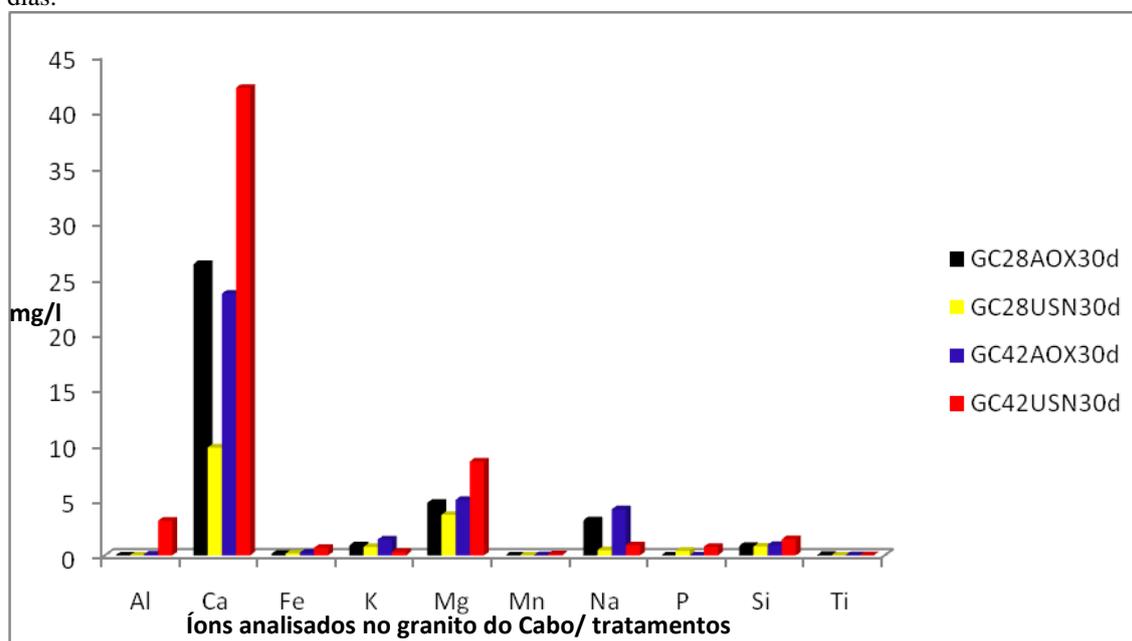
Legenda: GC28AOX24h- Granito do Cabo sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; GC28USN24horas- Granito do Cabo em $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 24horas; GC42AOX24h- Granito do Cabo sujeito a $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; GC42USN24h- Granito do Cabo sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico durante 24horas.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Na temperatura ambiente de $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ foi observado que, embora em valores menores que os de $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$, as concentrações iônicas resultantes do contato com USN também se sobrepuseram aos valores encontrados para o AOX (Figura 55). Da mesma maneira como foi configurada a análise em condições de temperatura extrema, aos $42^{\circ}\text{C}\pm 3$, diante da ação do USN obtiveram maior destaque os íons de Ca, Mg e Na.

Ao contrário do granito de Sirinhaém que demonstrou valores crescentes na concentração iônica da maioria dos elementos analisados, ao comparar seus dados de 24h e 30d (Figuras 55 e 56, respectivamente), para o granito do Cabo foi observado que aos 30 dias praticamente todos os íons inorgânicos tiveram seus valores minimizados diante dos tratamentos laboratoriais. Na figura 56 nota-se que aos 30 dias, na temperatura ambiente e USN de *C. substellata* (GC28USN30d) destacaram-se o Ca (9,727 mg/l), Mg (3,666 mg/l), Na (0,472 mg/l) e Si (0,804 mg/l). Nesta ocasião, o Na não demonstrou muita interação tendo seu valor reduzido de 2,640 mg/l nas 24h para 0,472 mg/l aos 30 dias. Quando submetido ao composto orgânico AOX por 30 dias, foi registrado um visível incremento nos íons de Ca e um sutil acréscimo na concentração de íons de Mg e Na. Ao manter o experimento em condições de temperatura elevada (GC42UNS30d e GC42AOX30d) durante os 30 dias pôde-se notar que, exceto para o K e o Na, os demais íons demonstraram maior interação quando mantidos em contato com o USN e de forma menos expressiva com o AOX.

Figura 56: Granito do Cabo incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 30 dias.



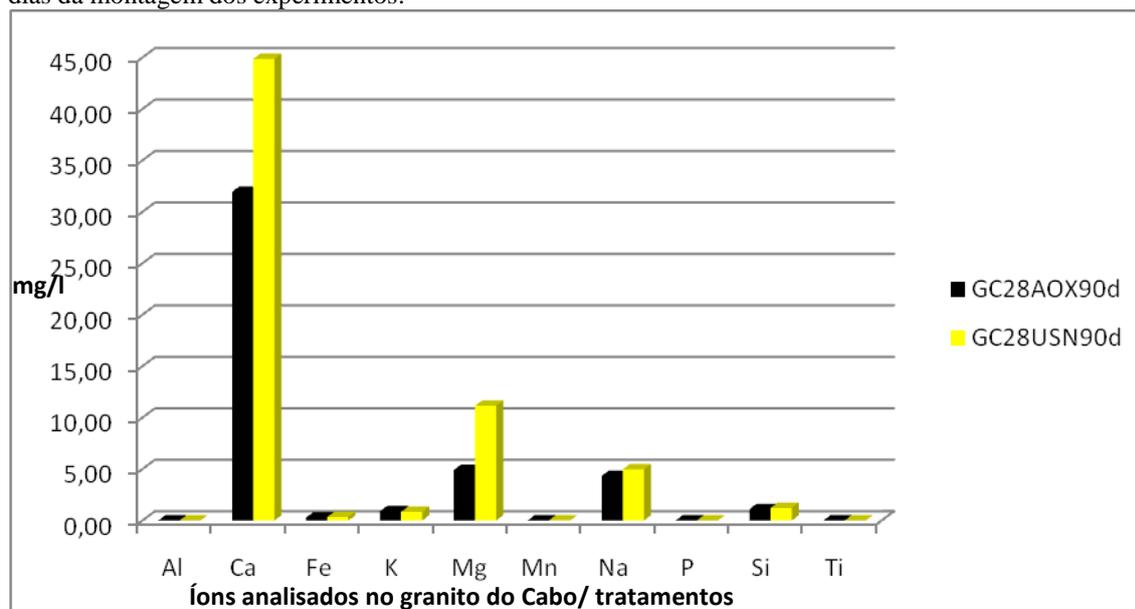
Legenda: GC28AOX30d- Granito do Cabo sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; GC28USN30d- Granito do Cabo em $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 30 dias; GC42AOX30d- Granito do Cabo sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; GC42USN30d- Granito do Cabo exposto a $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico durante 30 dias.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Após 90 dias de experimento (Figura 57) constatou-se que o granito do Cabo mantido na temperatura ambiente com USN extraído do líquen *C. substellata* (28°C) apresentou valores de Ca, Mg e Na maiores que àqueles registrados para esta rocha diante dos demais tratamentos anteriormente demonstrados (24h e 30d). Nota-se que o USN exerceu maior influência no processo de quelação, contribuindo para o registro de valores superiores para todos os íons quando comparados aos da exposição ao AOX. Sobre este ácido vale ressaltar que o mesmo proporcionou complexação gradual e crescente ao longo do tempo, particularmente em temperatura ambiente.

Desta maneira, também fica registrada a ação destes compostos orgânicos e contribuição no processo de intemperismo dos íons inorgânicos do granito do Cabo, especialmente quando em contato com o fenol liquênico USN, durante todo o tempo de realização do experimento.

Figura 57: Granito do Cabo incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 90 dias da montagem dos experimentos.



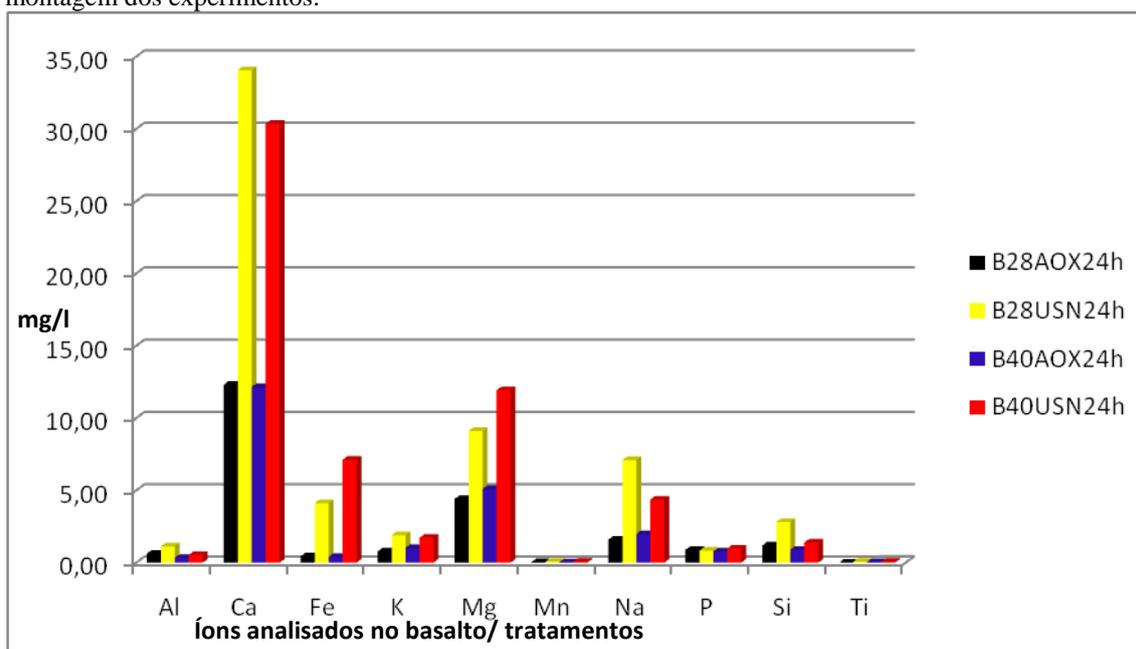
Legenda: GC28AOX90d- Granito do Cabo em T=28°C±3 imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 90 dias; GC28USN90d- Granito do Cabo na T=28°C±3 imerso em solução de ácido úsnico durante 90 dias.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

6.3.3.3 Basalto

Com base nos dados obtidos do ICP/ AES referentes ao basalto incubado durante 24h com USN e AOX pôde-se fazer algumas considerações. É notória desde o começo dos experimentos, às 24h, a interação tanto do USN quanto do AOX com os íons inorgânicos provenientes desta rocha básica (BS28AOX24h e BS28USN24h) (Figura 58).

Figura 58: Basalto incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado às 24horas da montagem dos experimentos.



Legenda: B28AOX24h- Basalto em $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; B28USN24horas- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 24horas; B42AOX24h- Basalto na $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 24horas; B42USN24h- Basalto sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 24horas.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Ao ser mantida na temperatura de $28^{\circ}\text{C}\pm 3$ observou-se que a rocha interagiu de forma mais significativa quando em contato com o USN do líquen, tendo sido verificado tal panorama para todos os íons, especialmente para o Ca (34,05 mg/l), Mg (9,105 mg/l), Na (7,092 mg/l) Fe (4,108 mg/l) e Si (2,807 mg/l). Da mesma forma, nestas mesmas condições de temperatura e às 24h, o AOX também influenciou na composição química desta rocha sendo considerado relevante.

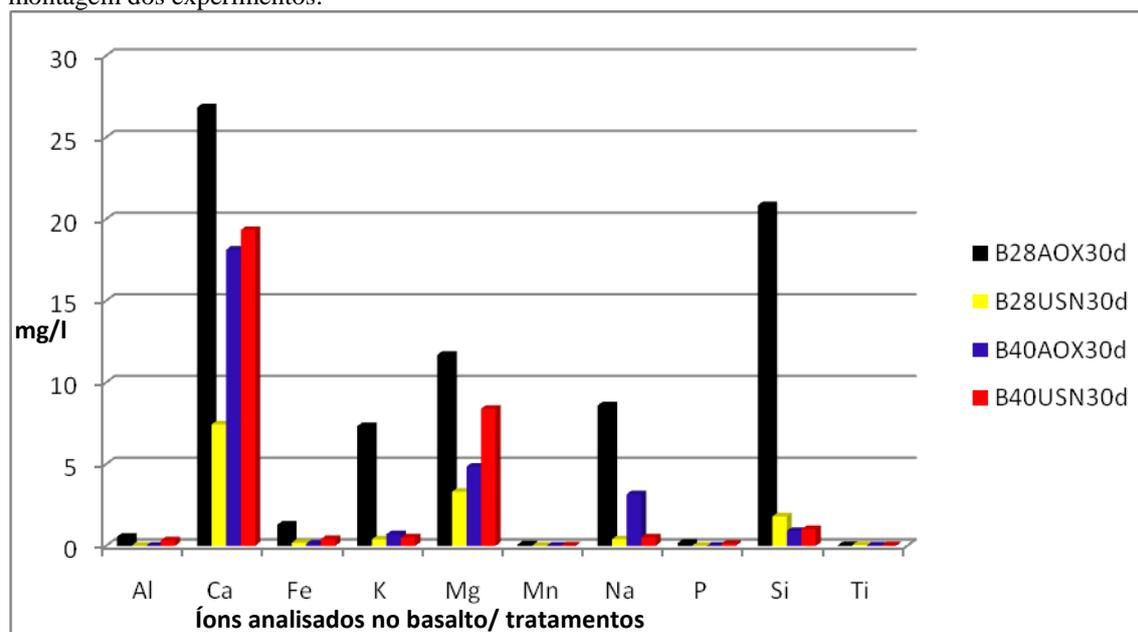
Ao analisar o efeito que o aumento da temperatura $42^{\circ}\text{C}\pm 3$ causaria na dinâmica deste sistema (B40AOX24h e B40USN24h), foi constatado comportamento semelhante ao ocorrido com o granito de Sirinhaém e o granito do Cabo. No que se refere ao

basalto, todos os íons mantidos em contato com USN purificado de *C. substellata* apresentaram concentração maior que os valores identificados nos íons em contato com AOX. Obtiveram mais representativamente nestes valores o Ca, Fe, Mg, Na, Si, K e Al.

Com o passar do tempo, aos 30 dias de incubação (Figura 59) observou-se que a relação entre o basalto e os compostos orgânicos de USN e AOX foi mantida, porém em índices diferentes. É evidente que para esta rocha, estando sob temperatura ambiente (B28AOX30d e B28USN30d) o AOX exerceu maior influência, apresentando valores de concentração dos elementos superiores aos de USN. Tais valores foram mais expressivos para os íons de Ca, Fe, K, Mg, Na e Si.

Ao incrementar os experimentos com uma temperatura elevada de $42^{\circ}\text{C}\pm 3$ (B40AOX30d e B40USN30d), verificou-se que uma parcela significativa dos íons analisados (Al, Ca, Fe, Mg e Si) teve sua concentração potencializada.

Figura 59: Basalto incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 30 dias da montagem dos experimentos.



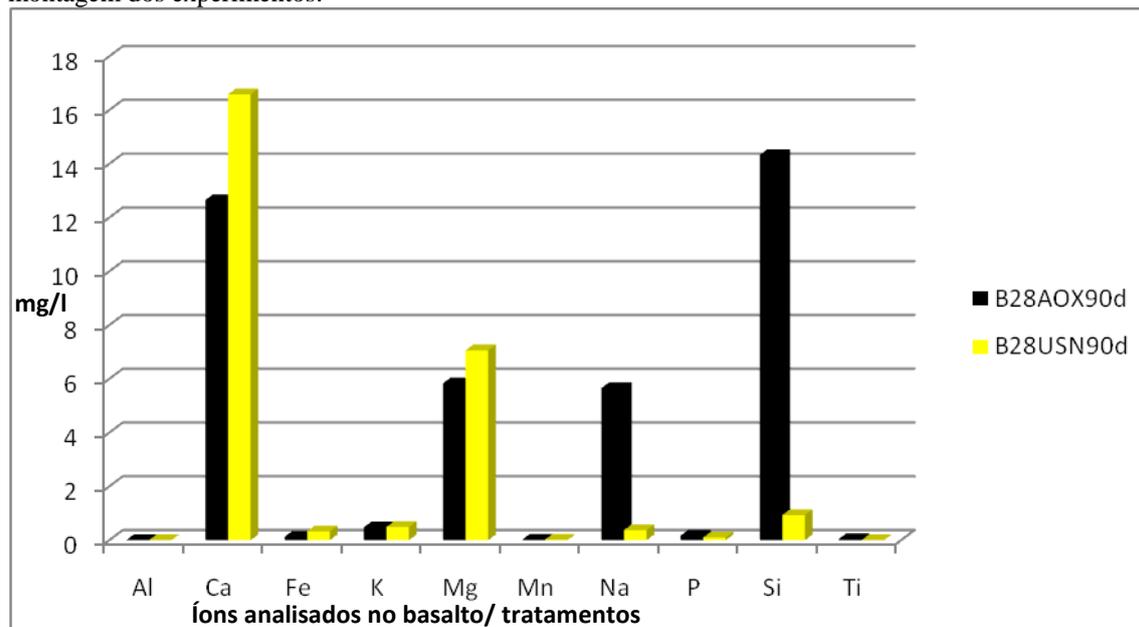
Legenda: B28AOX30d- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; B28USN30d- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 30 dias; B42AOX30d- Basalto sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 30 dias; B42USN30d- Basalto sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico durante 30 dias.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Após 90 dias de preparação em temperatura ambiente ($T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$), o basalto demonstrou susceptibilidade diante do contato com o fenol liquênico (USN) e o AOX (Figura 60). Com exceção do Na e do Si, os demais íons em interação com USN (B28USN90d) demonstraram quantitativo superior aos provenientes do AOX (B28AOX90d). Nestas mesmas condições laboratoriais, o Ca (16,58 mg/l) e o Mg (7,062 mg/l) do basalto apresentaram valores elevados quando submetido ao USN, inclusive superiores aos valores verificados nos 30 dias sob efeito de temperatura ambiente (B28AOX30d e B28USN30d).

Diante deste quadro, pode-se afirmar que o basalto também interagiu com os compostos orgânicos (USN e AOX) fortalecendo o papel dos líquens no processo de pedogênese sobre rochas, a partir da interação de seus fenóis com os minerais constituintes das rochas.

Figura 60: Basalto incubado com ácido úsnico (USN) e ácido oxálico (AOX) coletado aos 90 dias da montagem dos experimentos.



Legenda: B28AOX90d- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido oxálico comercial durante 90 dias; B28USN90d- Basalto sob $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$ imerso em solução de ácido úsnico de *C. substellata* durante 90 dias.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Com o objetivo identificar quais e, em que situações laboratoriais os íons foram mais quelados, foi realizada análise elementar. Para facilitar a leitura dos gráficos (Figuras 61, 62 e 63) os nomes dos sistemas foram redefinidos pelos índices dados na tabela 14.

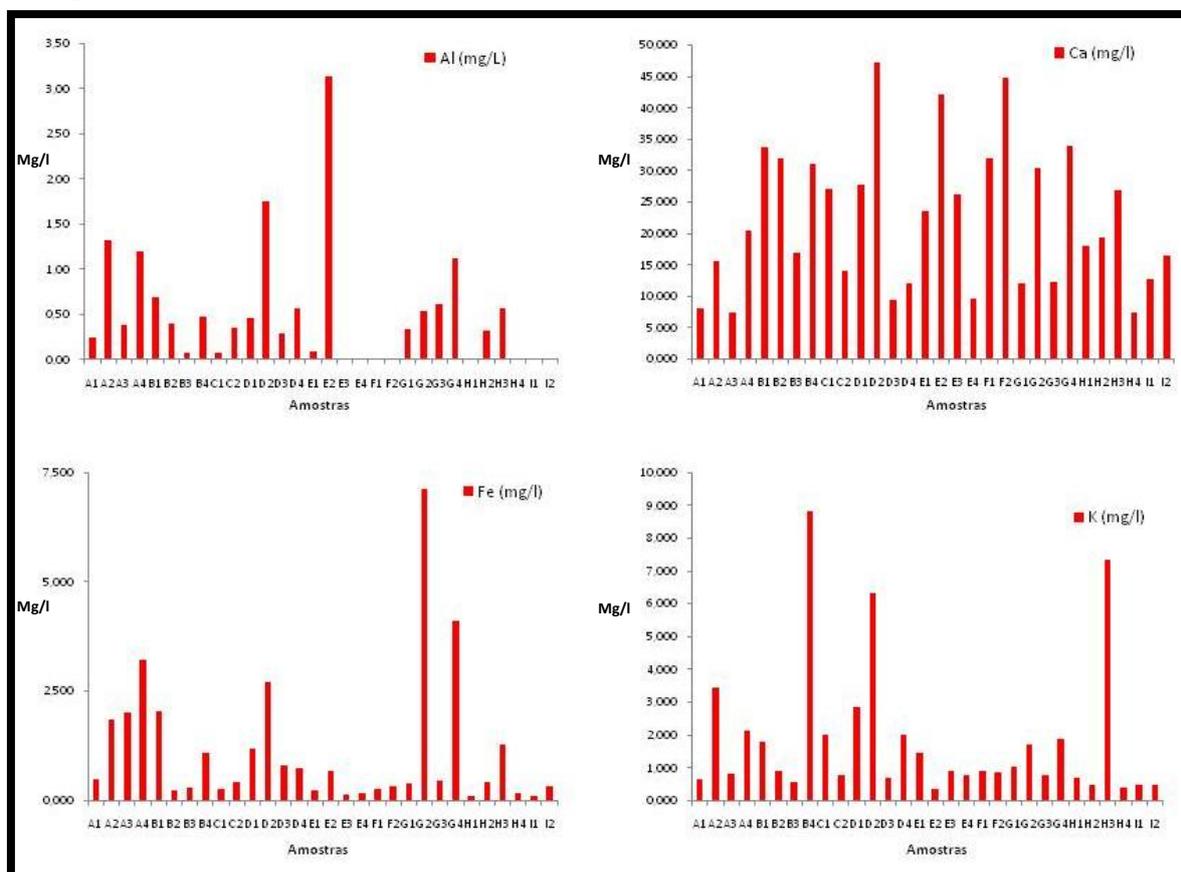
Tabela 14: Índices alfa-numéricos utilizados para renomear os sistemas (rocha + temperatura+ ácido úsnico ou ácido oxálico+ tempo de incubação).

Sistemas (rocha x AOX/ USN)					
GS42AOX24h	A1	GC42AOX24h	D1	B42AOX24h	G1
GS42USN24h	A2	GC42USN24h	D2	B42USN24h	G2
GS28AOX24h	A3	GC28AOX24h	D3	B28AOX24h	G3
GS28USN24h	A4	GC28USN24h	D4	B28USN24h	G4
GS42AOX30d	B1	GC42AOX30d	E1	B42AOX30d	H1
GS42USN30d	B2	GC42USN30d	E2	B42USN30d	H2
GS28AOX30d	B3	GC28AOX30d	E3	B28AOX30d	H3
GS28USN30d	B4	GC28USN30d	E4	B28USN30d	H4
GS28AOX90d	C1	GC28AOX90d	F1	B28AOX90d	I1
GS28USN90d	C2	GC28USN90d	F2	B28USN90d	I2

Legenda: GS-granito de Sirinhaém; GC-granito do Cabo; B-basalto; 42- Temperatura de 42°C±3; 28- Temperatura de 28°C±3; AOX- ácido oxálico; USN-ácido úsnico; 24h- 24 horas; 30d- 30 dias; 90d; 90 dias.

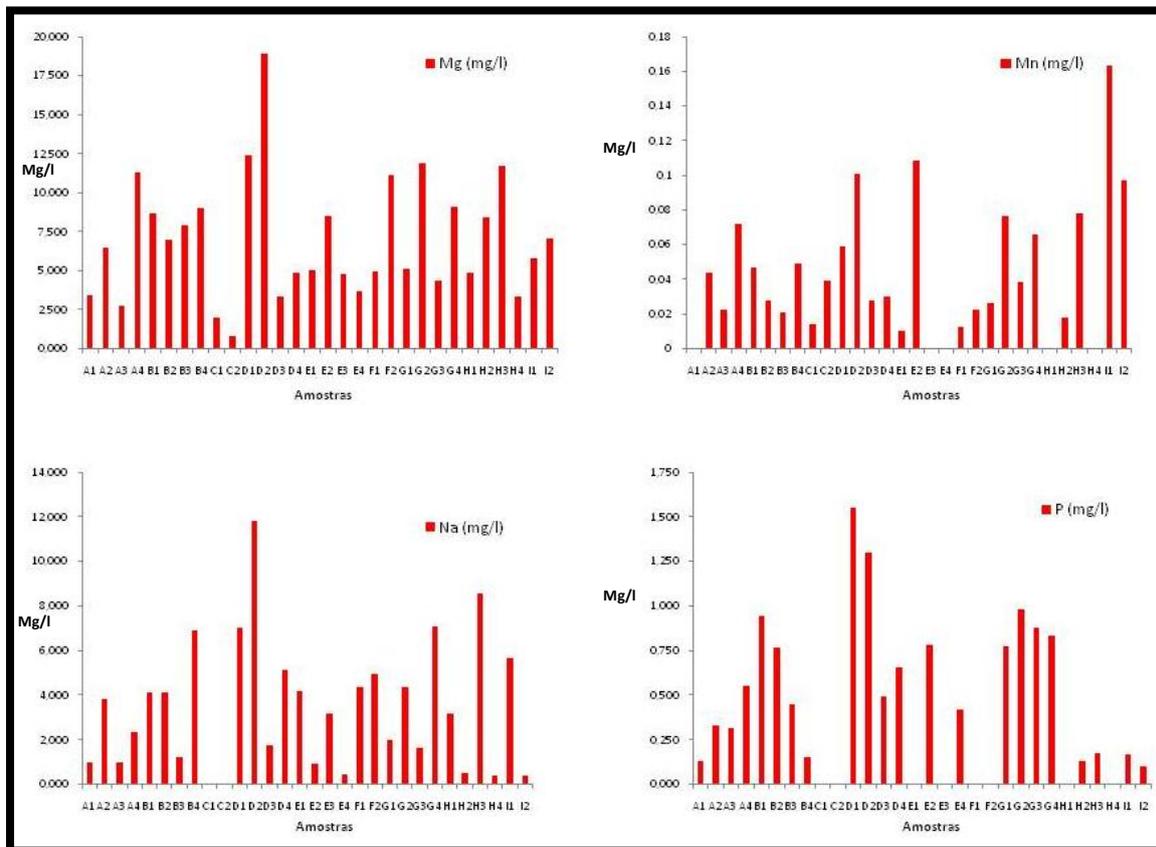
Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Figura 61: Análise elementar (mg/l) do Alumínio, Cálcio, Ferro e Potássio advindos de experimentos realizados com granito de Sirinhaém, granito do Cabo e basalto submetidos aos USN e AOX nas temperaturas de 28°C±3 e 42°C±3.



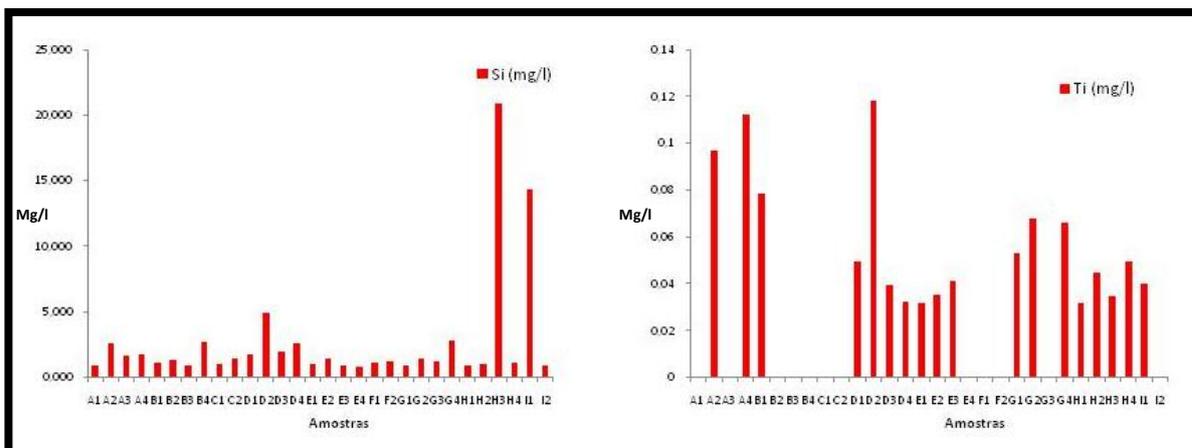
Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Figura 62: Análise elementar (mg/l) do Magnésio, Manganês, Sódio e Fósforo advindos de experimentos realizados com granito de Sirinhaém, granito do Cabo e basalto submetidos aos USN e AOX nas temperaturas de 28°C±3 e 42°C±3.



Elaboração: por Herika Barbosa, 2014.

Figura 63: Análise elementar do Silício e Titânio advindos de experimentos realizados com granito de Sirinhaém, granito do Cabo e basalto submetidos aos USN e AOX nas temperaturas de 28°C±3 e 42°C±3.



Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

Na figura 61, observa-se que os maiores teores de Al complexados foram verificados para o granito do Cabo que apresentou em E2 3,13 mg/l e em D2 1,75 mg/l ambos em contato com USN do líquen, e estando a uma temperatura de $42^{\circ}\text{C}\pm 3$ durante 30 e 24 dias, respectivamente. Isso demonstra que neste caso a temperatura foi um fator relevante que incrementou a concentração deste elemento. Para o granito de Sirinhaém, as concentrações mais evidenciadas se deram para as amostras A2 (com a rocha imersa no USN sob $T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$) e A4 (rocha banhada com USN na $T=28^{\circ}\text{C}\pm 3$). Vale ressaltar a ausência deste íon em E3, E4, F1 e F2 na ocasião de experimentos realizados em temperatura ambiente aos 30 e 90 dias. Comportamento semelhante foi visualizado no basalto (H4, I1 e I2). Esta rocha também teve o Al incorporado às substâncias orgânicas analisadas, tendo se destacado no início dos experimentos, em contato com USN durante 24h.

O cálcio é um elemento presente na maior parte dos minerais constituintes das rochas ígneas estudadas no presente trabalho, onde apresentou visíveis concentrações de íons em todos os tratamentos. Os maiores teores foram identificados no granito do Cabo (E2, D2 e F2), apresentados na figura 61. Valores significativos também foram evidenciados para o granito de Sirinhaém (B1 e B2) e para o basalto (G4 e H3). Verificou-se que os valores mais relevantes se deram diante da temperatura elevada e do contato com USN de *C. substellata*.

Os maiores teores de Fe, como mostrado na figura 61, foram encontrados no basalto, o que já era esperado uma vez que esta rocha contém comumente Fe, os quais se apresentam na maioria das vezes como óxido de ferro (SCHIAVON, 2007). Nos experimentos o maior pico (G2) foi quantificado com 7,117 mg/l resultando da sua interação com o fenol líquênico (USN) sob temperatura elevada de $42^{\circ}\text{C}\pm 3$, coletado às 24h, portanto no início da incubação. Secundariamente, uma interação significativa (A4) também observada com o granito de Sirinhaém que foi mantido com USN por 24h. Para o granito do Cabo a complexação iônica foi evidenciada às 24h principalmente em temperatura extrema em contato com USN e AOX (D2 e D1, respectivamente).

Para o potássio identificado através do ICP/AES (Figura 61), verificou-se que esteve presente durante todos os experimentos. Sobre os tratamentos realizados com o granito de Sirinhaém notou-se que o USN (B4) contribuiu mais eficientemente que o AOX diante de temperatura ambiente e que embora num quantitativo menor, a temperatura também atuou de forma considerável no processo químico entre composto

orgânico e rocha. Da mesma maneira, percebe-se um pico de K relevante (D2) para o granito Sirinhaém submetido ao USN por 24h, em temperatura elevada. Ao observar o basalto, notou-se que aos 30 dias este íon obteve maior destaque como resultado de sua interação com o ácido oxálico em temperatura ambiente. Este fato não desconsidera a interação deste elemento com a rocha quando submetida ao USN, pois é visível que esta relação foi mantida durante os 90 dias de análise.

De acordo com os dados apontados na figura 62 é possível constatar que o maior valor de concentração de Mg foi detectado no granito do Cabo incubado com USN, sob temperatura elevada. Esta amostra refere-se à coleta de 24h, indicando que desde o primeiro contato a rocha já começou a sofrer influência do fenol liquênico. Picos de Mg também significativos caracterizaram o granito de Sirinhaém a exemplo à amostra A4 (rocha + USN). No basalto este íon manteve-se como valores entre 3,3304 mg/l e 11,92 mg/l, ambos referentes ao contato com USN de *C. substellata*.

Nota-se na figura 62 que, de maneira geral, o manganês foi o íon encontrado em menor concentração nas rochas testadas. É possível que se trate de um elemento traço por isso o baixo teor, ou ainda tal quadro pode ser atribuído a uma provável falta de afinidade com os compostos orgânicos, dificultando a sua complexação. Ainda assim, é notório que interagiu nos variados tratamentos, estando presente em todos os experimentos realizados com granito de Sirinhaém, diferente do granito do Cabo e do basalto onde em algumas situações não foi detectado, ou teve este valor muito abaixo do seu limite de detecção (Tabela 13).

A análise elementar do Sódio, que pode ser observada na figura 62, sugere que este elemento teve maior quantitativo de íons complexados, em relação ao granito do Cabo, particularmente em D2 , portanto aos $42^{\circ}\text{C}\pm 3$ incubado com USN durante 24h. Sob esta mesma temperatura observa-se que o AOX promoveu valores consideráveis na concentração do Na. O basalto também apresentou valores relevantes de Na principalmente nos tratamentos H3 (diante do oxálico em temperatura ambiente) e G4 (submetido ao ácido úsnico em temperatura ambiente). Para o granito de Sirinhaém a temperatura ambiente proporcionou melhor interação do USN com o Na aos 30 dias.

No que se refere ao P, este foi um elemento químico que não complexou em alguns tratamentos, ou ocorreu em quantitativo muito pequeno nas rochas estudadas. Mais detalhes podem ser observados na figura 62. Existe a possibilidade de uma parcela de P ter advindo também do USN de *C. substellata*, uma vez que P é um elemento

importante na composição do líquen, como por exemplo, na formação de seu DNA (NASH III, 2010).

Após o cálcio, o silício (Figura 63) foi o elemento que constituiu maior parte das rochas ígneas testadas. Porém, sua complexação com o USN e o AOX manteve para quase todos os tratamentos valores não muito significativos, com exceção dos picos H3 e II que correspondem respectivamente ao basalto em temperatura ambiente mantido em contato com AOX por 30 e na mesma condição de temperatura aos 90 dias.

O titânio é um elemento-traço na composição de todas as rochas avaliadas. Como verifica-se na figura 63 ele interagiu melhor com USN (A2, A4, D2, G2 e G4), o que demonstra grande afinidade como este ácido liquênico. Para todas as rochas a quelação do Ti se deu principalmente no início dos experimentos (24h), decrescendo aos 30 dias e no final das análises, aos 90 dias, é predominante uma ausência de interação com as três rochas ígneas testadas. Por ser um elemento-traço é provável que pelo baixo quantitativo disponível na solução, houve quelação ao primeiro contato, tornando escasso em seguida.

Cada vez mais tem se discutido o papel dos líquens como organismos que iniciam a transformação química sobre rochas (ADAMO; VIOLANTE, 2000; COSTA, 2003; BURFORD *et al.*, 2003; SILVA, 2006; AROCENA *et al.*, 2007; BARBOSA, 2009). Eles têm a capacidade de acumular elementos como o nitrogênio, fósforo, enxofre e, deste modo, aumentar a biodisponibilidade potencial destes elementos, contribuindo para a sucessão ecológica de espécies durante o desenvolvimento do solo ou na decomposição de substratos rochosos (BRODO, 2001; SILVA, 2006; BARBOSA, 2009; NASH III, 2010). Sobre esta mesma temática, Ahmadjian e Hale (1973), Pereira (1998) e Xavier-Filho *et al.* (2006) reportam que estes organismos formam quelatos com minerais de rochas e solo contribuindo com o processo de pedogênese.

Variadas rochas e minerais diferem tanto em composição química e textura quanto na capacidade de retenção de água, entre outros fatores. Diante das condições impostas pelo meio, algumas espécies de líquens que se desenvolvem sobre rocha, se adaptaram a viver em tipos de rochas específicas. Os líquens que habitam rochas calcárias compreendem comunidades que são muito diferentes daquelas que se desenvolvem sobre rochas pobres em carbonato de cálcio, porém ricos em silicatos,

como granitos e xistos. De forma semelhante, algumas espécies são específicas de rochas basálticas (BRODO *et al.*, 2001).

As substâncias liquênicas se combinam quimicamente com os minerais das rochas, criando metais complexados tornando a rocha mais solúvel, acelerando assim o processo de desgaste causado por alterações de umidade e temperatura. Em regiões de temperaturas muito baixas tem fundamental participação no intemperismo químico os agentes biológicos a exemplo dos líquens. O processo é bastante lento e a decomposição dos minerais é controlada principalmente pela ação de ácidos orgânicos (HUANG e KIANG, 1972 *apud* JONES; WILSON, 1985).

Silva (2014) estudou a influência do líquen *Cladonia verticillaris* sobre solo salinizado em processo de desertificação e demonstrou que os fenóis desta espécie influenciaram positivamente nos atributos do solo, elevando os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} tanto no complexo de troca quanto no extrato de saturação, que apresentou acréscimo 418,87% e 208,3%, respectivamente, dos referidos elementos. A autora também constatou que os fenóis do líquen degradaram minerais contidos no solo como a albita e a microclina, fator que pode ter motivado a elevação do cálcio encontrado no solo.

Os dados aqui discutidos indicam que os minerais dos granitos de Sirinhaém e do Cabo e do basalto sofreram alterações averiguadas por difratometrias de Raios-X. Estas constatações foram complementadas com os dados de ICP/AES que demonstraram qualitativamente que todos os elementos iônicos analisados no sistema rocha-USN e rocha-AOX, mesmo tratadas em condições de temperatura diferenciadas, sofreram complexação. Esta intensidade repercutiu no grau de decomposição das rochas mencionadas, demonstrando a eficiência deste fenol no processo de pedogênese.

As substâncias liquênicas frequentemente contêm grupos polares a exemplo de OH, COOH e CHO, que favorecem a complexação de cátions impulsionando o desgaste de minerais e rochas (ISKANDAR; SYERS, 1972).

Uma provável alteração química das rochas foi mais evidenciada diante da interação com ácido úsnico extraído de *C. substellata*, que promoveu os mais elevados teores nas concentrações da maioria dos íons. Tal configuração sugere que na natureza comportamento semelhante ocorra, associado e intensificado por outras variáveis ambientais. Neste contexto vale ressaltar o fator temperatura que, ao mesmo tempo em que incrementou a velocidade das reações químicas (USN e AOX), quando estas entraram em ponto de equilíbrio, possivelmente também tenha contribuído para

degradar os compostos orgânicos, minimizando a sua ação quelante. Isto pode justificar o fato de em alguns momentos o AOX ter se destacado como agente quelante, quando comparado com a ação do USN.

Esta proposição ratifica a ação do ácido oxálico na decomposição de rochas, pois se sabe que a ocorrência disseminada de oxalatos de metais, particularmente oxalato de cálcio em líquens (e na natureza em geral) contribui no processo de intemperismo. Muitos líquens crustosos produzem ácido oxálico em abundância, que ao percolar para os substratos basálticos reagem com minerais formando complexos metálicos (AROCENA *et al.*, 2007).

Quanto ao ácido úsnico, que é um dos compostos mais presentes em líquens de espécies variadas, também foi demonstrada sua participação na alteração de rochas ígneas a partir do contato com fenol extraído de *C. substellata*.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta tese foram satisfatórios, atendendo às matrizes norteadoras traçadas inicialmente e mantendo relação com as hipóteses levantadas.

O contato entre o líquen (*Cladonia substellata*) *in natura* e as rochas ígneas testadas proporcionou uma reação química com seus componentes minerais. Esta interação foi confirmada qualitativamente através das Cromatografias em Camada Delgada (CCD's). Nesta ocasião, além do ácido úsnico, principal composto de *C. substellata*, foram visualizadas outras substâncias que possivelmente também integraram o processo primário de intemperismo.

Ao ser submetido a diferentes concentrações de fonte nitrogenada (ureia) o líquen teve sua produção fenólica incrementada e, ao percolar para o substrato rochoso o fez também de forma diferenciada. Este panorama foi visualizado qualitativamente através dos dados de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

O líquen apresentou resposta à adição de ureia, tendo sido observado a partir do uso dos corantes Azul de Evans (danos estruturais) e Vermelho Neutro (vitalidade celular). Ambas as técnicas evidenciaram que o confinamento do líquen com fonte nitrogenada causou danos em sua estrutura, principalmente no contato com ureia a 1% e a 0,1%. Da mesma forma esta espécie teve a vitalidade de suas células (algas) afetadas o que repercutiu na produção de fenóis e, conseqüentemente, na relação deles com os substratos rochosos.

As Difractometrias de Raios-X nas rochas subjacentes ao líquen indicaram que tanto o ácido úsnico quanto o oxálico interagiram com todas as rochas testadas, tendo sido eficientes na decomposição de seus minerais. Os principais efeitos destas variações foram registradas para a albita e o ortoclásio, principalmente sob influência do ácido úsnico de *C. substellata*. Sem dúvida, tanto as características texturais quanto as mineralógicas distintas das rochas investigadas, foram fatores preponderantes para configuração dos panoramas apresentados.

O quartzo foi o mineral menos afetado o que já era esperado, uma vez que é considerado o mais estável da natureza e, portanto o menos suscetível ao intemperismo. Vale ressaltar que este panorama não disconsidera que o mesmo tenha iniciado um processo de decomposição, sendo necessário mais tempo de observação das amostras incubadas.

A temperatura elevada ($T=42^{\circ}\text{C}\pm 3$) foi um fator que contribuiu para diferenciar e intensificar a atuação destes compostos orgânicos na maior parte dos experimentos.

Da mesma forma, em temperatura ambiente a ação dos ácidos se manteve ativa sobre as rochas. Nesta ocasião o ácido úsnico foi o que mais interagiu.

Através de ICP/ AES os dados comprovaram a quelação exercida entre os compostos orgânicos (ácido úsnico e ácido oxálico) e os minerais das rochas ígneas.

Os íons evidenciados nas três rochas investigadas e que foram visíveis durante todas as situações experimentais foram: Ca, Fe, K, Mg e Si. Desta maneira, os íons mencionados podem ser referidos como os mais facilmente quelados pelos ácidos úsnico e o oxálico.

Os apontamentos aqui abordados constataram a ação pedogenética do ácido úsnico do líquen *Cladonia substellata* Vainio e do ácido oxálico sobre rochas ígneas, sugerindo que estes compostos promoveram alterações mineralógicas e químicas evidentes.

Esta pesquisa demonstrou com uso de técnicas laboratoriais, uma mimese de fenômenos que naturalmente acometem no ecossistema minerais primários de rochas, contribuindo para o entendimento de neoformação de minerais consituíntes da superfície terrestre.

Por fim, tendo atingido resultados relevantes e proposto questões que devem ser ainda mais aprofundadas em pesquisas futuras, considera-se que é essencial a conservação dos líquens na natureza uma vez que são elementos essenciais nas dinâmicas do ecossistema, particularmente no processo de pedogênese de solos.

REFERÊNCIAS

AHMADJIAN, V.; HALE, M. E. **The lichens**. Academic Press. New York London. 697p., 1973.

AHTI, T.; STENROOS, S.; XAVIER-FILHO, L. The lichen family *Cladoniaceae* in Paraíba, Pernambuco and Sergipe, Northeast Brazil. **Tropical Bryology** 7: 55-70, 1993.

ALEXPOULOS, C. J.; MIMS, C. W; BLACKWELL, M. **Introductory mycology**. Wiley, New York, New York, USA, 1996.

AMARAL, A. J. R.; MENOR, E. A. **A seqüência vulcano-sedimentar cretácea da região de Suape (PE): interpretação faciológica e considerações metalogenéticas**. XI Simpósio de Geologia do Nordeste (Natal-RN) Proceedins 1, 251-269, 1979.

AROCENA, J.M., SIDDIQUE, T., THRING, R.W., KAPUR, S. Investigation of lichens using molecular techniques and associated mineral accumulations on a basaltic flow in a Mediterranean environment. **Catena** 70, 356–365. 2007.

ASAHINA, Y.; SHIBATA, S. **Chemistry of lichen substances**. Tokio, Japanese Society for the Promotion of Science. 240p., 1954.

ASCASO, C.; GALVAN, J. Studies on the pedogenetic action of lichen acids. **Pedobiologia**, Bd. 16, S. 321—331., 1976.

ASCASO, C. Structural aspects of lichens invading their substrata. *In*: VICENTE, C.; BROWN, D. H.; LEGAZ, M. E. **Surface Physiology of lichens**. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, p. 87-113. 1985.

ASCASO, C.; WIERSCHOS, J. Study of the weathering processes of granitic micaceous mineral by lichen activity. *In*: **Proceedings of EC workshop Degradation and conservation of granitic rocks in monument** (VICENTE, M. A.; DELGADO-RODRIGUES, J.; ACEVEDO, J. eds.: 411-416. Protection and conservation of European Cultural Heritage, Research Report n°5. [2]. 1996.

ASSIS, H. M. B. **Cartografia geomorfológica do Município do Cabo de Santo Agostinho/PE**. Recife: CPRM/FIDEM. (Série Cartas Temáticas, Volume 04. 32 p. il., 1999.Aug 2001; 38-40., 2001.

BACHMANN, E. Die Beziehungen der Kalkflechten zu ihrem Sustrat. Ber. Deutsch. Bot. Ges. 8, 141–145. 1890. *In*: CHEN, J.; BLUME, H. P; BEYER, L. Weathering of rocks induced by lichen colonization – a review. **Catena** 39, pp. 121-146, 2000.

BACKOR, M.; HUDÁK, J.; REPCÁK, M.; ZIEGLERS, W.; M. BACKOROVÁ. The influence of pH and lichen metabolites (vulpinic acid and (+) usnic acid) on growth of the lichen photobionte *Trebouxia irregularis*. **Lichenologist** 30 (6): 577–582 Article No. li980166., 1998.

BARBOSA, H.M.S. **Influência do nitrogênio na produção de substâncias degradadoras do milonito por *Cladonia substellata* (líquen)**. 75f. Dissertação de Mestrado em Geografia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

BARBOSA, S. B. **Aplicabilidade taxonômica de variações anatômicas em fungos liquenizados**. 149f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas-Botânica), Universidade Estadual Paulista, Botucatu, São Paulo, 2009.

BARROS, O. F. **Formação de horizontes pedológicos em solos sobre basalto (Londrina-PR-Brasil) e ação biológica no intemperismo**. Tese de Doutorado. São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Departamento de Geografia-USP, 1996.

BEEBY, A. What do sentinels stand for? **Environmental Pollution**. 112, 285–298, 2001.

BELL, J. N. B.; TRESHOW, M. Air pollution and plant life. **Chichester**: Wiley, 2002.
BENALP, O.L.; LANGE, O. Ecological Studies: Vol. 150. Biological **Soil Crusts: Structure, Function and Management**. pp. 471-479). New York: Springer-Verlag., 2001.

BIGARELLA, J. J. **Rochas do Brasil**. Rio de Janeiro, ADEA-LTC. 310p. : il. col., 1985.

BIGARELLA, J.J. **Estrutura e origem das paisagens tropicais**. 2 ed. Florianópolis: Ed. da UFSC, 2007.

BJELLAND, T., THORSETH, I.H. Comparative studies of the lichen-rock interface of four lichens in Vingen, western Norway. **Chem. Geol.** 192, 81-98, 2002.

BJERKE, J. W.; GWYNN-JONES, D.; CALLAGHAN, T. V. Effects of enhanced UV-B radiation in the field on the concentration of phenolics and chlorophyll fluorescence in two boreal and arctic-alpine lichens. **Environmental and Experimental Botany** 53, 139-149., 2005.

BLANCO, M. J., SUARÉZ, C.; VICENTE, C. The use of urea by *Evernia prunastri* thalli. *Planta* 162: 305-310. 1984. In: LEGAZ, M. E.; MILLANES, A. M.; CÓRDOBA, C. V. Fisiologia dos liquens. In: **Biologia de liquens**. – Rio de Janeiro: Âmbito cultural, 624p., 2006.

BLANCO, M. J.; SUARÉZ, C.; VICENTE, C. The use of urea by *Evernia prunastri* thalli. **Planta**, v.162, p.305-310., 1984.

BLANCO, M. J.; SUÁREZ, C.; VICENTE, C. The use of urea by *Evernia prunastri* thalli (1984). In: XAVIER-FILHO, L.; LEGAZ, M. E.; CORDOBA, C. V.; PEREIRA, E. C. **Biologia de liquens**. – Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 624p., 2006.

BOBBINK, R.; HICKS, K.; GALLOWAY, J.; SPRANGER, T.; ALKEMADE, R.; ASHMORE, M.; BUSTAMANTE, M.; CINDERBY, S.; DAVIDSON, E.; DENTENER, F.; EMMETT, B.; ERISMAN, J.W.; FENN, M.; GILLIAM, F.; NORDIM, A.; PARDO, L.; DE VRIES, W. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis. **Ecological Applications** 20, 30-59, 2010.

BRODO, I. M.; SHARNOFF, S. D.; SHARNOFF, S. **Lichens of North America**. Yale University. Printed in China. 795 p., 2001.

BROWN, D.H., AVALOS, A. **Chemical control of cadmium uptake by Peltigera**. *Symbiosis* 11, pp. 299-311, 1991.

BROWN, D.H., WELLS, J.M. Sequential elution technique for determining the cellular location of cations. *In*: GLIME, J.M. (Ed.), **Methods in Bryology**. Hattori Botanical Laboratory, Nichinan, pp. 227–233, 1988.

BUNTING, B. T. **Geografia do solo**. Ed. Zahar. Rio de Janeiro – Brasil. 259p.,1971.

BURFORD, E. P.; KIERANS, M.; GADD, G. M. Geomycology: fungi in mineral substrata. **Mycologist**, 2003.

CAMERON, R.P. Habitat associations of epiphytic lichens in managed and unmanaged forest stands in Nova Scotia. **Northeastern Naturalist** 9: 27-46, 2002.

CAPE, J.N., TANG, Y.S., VAN DIJK, N., LOVE, L., SUTTON, M.A., PALMER, S.C.F. Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition. **Environmental Pollution** 132, 469 e 478., 2004.

CARUSO, A., RUDOLPHI, J., THOR, G., **Lichen species diversity and substrate amounts in young planted boreal forests: a comparison between slash and stumps of *Picea abies***. *Biol. Conserv.* 141 (1), pp. 47-55, 2008.

CASTRO, C. **Coleção Elementar dos Principais Tipos de Rochas**. 1981.

CHEN, J.; BLUME, H. P.; BEYER, L. Weathering of rocks induced by lichen colonization— a review. *Catena* 39 – 2000. 121–146. **Institute of Plant Nutrition and Soil Science**, University of Kiel, D-24098 Kiel, Germany, 2000.

CIVARDI, E. A.; NETO, A. N. S.; RAGAGNIN, V. A.; GODOY, E. R.; BROD, E. Ureia de liberação lenta aplicada superficialmente e ureia comum incorporada ao solo no rendimento do milho. **Pesq. Agropec. Trop.**, Goiânia, v. 41, n. 1, p. 52-59, jan./mar. 2011.

CLOERN, J. E. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem, *Mar. Ecol.- Prog. Ser.*, 210, 223–253., 2001.

COELHO, E. F.; COSTA, F. S.; SILVA, A. C> P.; CARVALHO, G. C. Concentração de nitrato no perfil do solo fertigado com diferentes concentrações de fontes nitrogenadas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v.18, n.3, p.263–269., 2014.

COSTA, D. L. C. R. **Avaliação do processo de pedogênese do basalto a partir da ação do ácido úsnico sob condições ambientais e laboratoriais**. 62f. Dissertação de Mestrado em Geografia. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE., 2003.

COSTA, D. L. C.; SILVA, A. M.; MOTA-FILHO, F. O.M; SILVA, N. H.; LIMA, E. S.; PEREIRA, E.C. Ação do ácido úsnico de *Cladonia substellata* Vainio (líquen) sobre amostras de granito da Região Metropolitana do Recife. *In: Actas do VI Congresso de geoquímica dos países de Língua Portuguesa*. Faro, Portugal, ISBN 972-9341-33-8, vol. 1: 375-379., 2001 b.

COSTA, D. L. C.; SILVA, H. P. B.; SILVA, N. H.; LIMA, E. S.; MOTA-FILHO, F. O. M.; PEREIRA, E. C. Efeito do ácido úsnico de *Cladonia substellata* (líquen) sobre amostras de calcário de Região Metropolitana do Recife: dados preliminares. *In: Anais do 52º Congresso Nacional de Botânica*. UFPB, J. Pessoa. p. 60., 2001 a.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. **Diagnóstico do município de Mamanguape, estado da Paraíba**. Organizado [por] MASCARENHAS, J. C.; BELTRÃO, B. A.; JÚNIOR, L. C. S.; MORAIS, F.; MENDES, V. A. MIRANDA, J. L. F. Recife: CPRM/PRODEEM, 12 p. + anexos. 2005.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. **Diagnóstico do município de Sirinhaém, estado de Pernambuco/** organizado [por] MASCARENHAS, J. C.; BELTRÃO, B. A.; JÚNIOR, L. C. S.; TRINDADE, M. J. GALVÃO, G.; PEREIRA, S. N.; MIRANDA, J. L. F. Recife: CPRM/PRODEEM, 11 p. + anexos. 2005.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. ASSIM, H. M. B. **Cartografia geomorfológica do Município do Cabo de Santo Agostinho/PE**. Recife: CPRM/FIDEM, (Série Cartas Temáticas, Volume 04), 32 p. il. 1999.

CRESPO, A.; ARGUELLO, A.; BLANCO, O.; GASCA, C.; MOLINA, M.C. Sistemática e valor dos caracteres em líquens. *In: Biologia de Líquens*. Edited by L. Xavier Filho, M.E, 2006.

CRUZ, M. B.; PEREIRA, E. C. G.; SILVA, N. H.; MOTA-FILHO, F. O.; MARTINS, N. C. B. M. Monitoramento da ação do formaldeído sobre *Cladia aggregata* (líquen), em condições de laboratório. **Caminhos de Geografia**, v 9, n 28, p 76-87, 2008.

CULBERSON, W.L. Chemosystematics and ecology of lichen-forming fungi. **Annu. Rev. Ecol. Syst.** 1,153–170. 1970.

CULBERSON, C. F. Improved conditions and new data for the identification of lichen products by standardized thin layer-chromatographic method. **J. Chromatog.** 72:113-125., 1972.

CULBERSON, C.F.; CULBERSON, W. L.; JOHNSON, A. Second Supplement to Chemical and Botanical Guide of Lichen Products. **The American Bryological and Lichenological Society**, Inc. St. Louis, 1977.

CULBERSON, W. L. Chemical and botanical guide to lichen products, p. 171, University of North Caroline Press, Chapel Hill. 1969. *In: CARDARELLI, M.; SERINO, G.; CAMPANELLA, L.; ERCOLE, P.; DE CICCONE, F.;*

ALESIANI, O.; ROSSIELLO, F. Antimitotic effects of usnic acid in different biological systems. *CMLS, Cell. mol. life sci.* 53, pp. 667-672, 1997.

CULBERSON, W.L. Chemosystematics and ecology of lichen-forming fungi. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 1,153–170. 1972.

DAHLMAN, L.; PERSSON, J.; PALMQVIST, K.; NASHLOM, T. Organic and inorganic nitrogen uptake in lichens. *Planta* **219**: 459-467., 2004.

DELITTI, W. B. C. Estudos de ciclagem de nutrientes: instrumentos para a análise funcional dos ecossistemas terrestres. *Oecologia Brasiliensis*, v.1, n°1, 1995.

DEL MONTE, M., SABBIONI, C., ZAPPIA, G. The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops. *Sci. Total Environ.* **67**, 17–39. 1987.

DEMATTE, J.L.I.; MAZZA, J.A.; DEMATTÊ, J.A.M. Caracterização e gênese de uma topossequência Latossolo Amarelo-Podzol originado de material da formação Barreiras, Estado de Alagoas. *Scientia Agricola*, v.53, n.1, p.20-30, 1996.

DREW, D. **Processos interativos homem – meio ambiente/** David Drew: tradução de João Alves dos Santos: revisão de Suely Bastos; coordenação editorial de Antônio Christofollete. – 5ª edição. – Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 224p., 2002.

EHARA, M.; NOGUCHI, T.; UEDA, K. Uptake of neutral red by vacuoles of a Green alga, *Micrasterias pinnatifida*. *Plant Cell Physiol.* 37 (6): 734-741. 1996.

ELLIS, C. J.; CRITTENDEN P. D.; SCRIMGEOUR, C. M. Soil as a potential source of nitrogen for mat-forming lichens. *Canadian Journal of Botany* **82**: 145-149., 2004.

ENDRES, L.; MERCIER, H. Ammonium and urea as nitrogen sources for bromeliads. *J. Plant Physiol.* 158. 205–212., 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos.** Rio de Janeiro, 306p. 2006.

ESPÍNDOLA, C. R. A pedologia e a evolução das paisagens. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, 31 (1/2), 67-92, 2010.

ESTÉVEZ, M.P.; VICENTE, C. Nuevos datos para la identificación de cloroatranorina en *Evernia prunastri*. *Anal. Inst. Bot. Cavanilles*, v. 33, p. 89-101., 1976.

ESTÉVEZ, M. P.; VICENTE, C. **1 Reunión. Soc. Esp. Fisiol. Veg.** Tenerife. 1976.

EVANS, C.V.; FANNING, D.S.; SHORT, J.R. Human-influenced soils *In*: Brown, R.D.; Huddleston, J.H.; Anderson, J.L. – **Managing Soils in an Urban Environment.** Madison, SSSA, p. 33-67, 2000.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <<https://www.fao.org/edsaasa.asp>> Acesso em 28/07/2013.

FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations. **State of the World's Forests**. Rome, 165p. 2011.

FERNANDES, M. H. V.; SILVA, D. S.; CASTRO, C. C.; CORRÊA, R. A.; VARGAS, G. D.; FISCHER, S. C.; MOTTA, A. S.; HUBNNER, S. O. Avaliação da citotoxicidade do peptídeo antimicrobiano P34. **Science and animal health**. V.1, N.1, p.02-10, 2013.

FERNANDEZ, F. A. dos S. **O poema imperfeito: crônicas de Biologia, conservação da natureza, e seus heróis**. 2. ed. Curitiba: UFPR, 2004.

FIGUEIREDO, M. O.; SILVA, T. P.; PRUDENCIO, M. L.; GOUVEIA, M. A.; WAERENBORGH, J. C.; PEREIRA, L. C. Biodegradação de granitos: comportamento da biotita face ao ácido oxálico dos exsudados líquênicos. *In: Congresso de Gequímica dos Países de Língua Portuguesa*. 2; 1993, Porto. Memórias. Porto: Universidade do Porto, 1993.

FLÜCKIGER, W.; BRAUN, S. Critical limits for nutrient concentrations and ratios for forest trees – a comment. **Institute for Applied Plant Biology**, 4124 Schönenbuch, Switzerland. P. 273-280., 1985.

FORMOSO, M. L. L. Some topics on geochemistry of weathering: a review. *In: Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 78(4): 809-820, 2006.

FOSTER, C.; RAPOPORT, A.; TRUCCO, E. **Some Unsolved Problems in the Theory of Non-Isolated Systems**. General Systems Yearbook, v. 2. 929p., 1957.
FRANCO, H. RPPN ameaçada na Serra dos Pirineus. **Parabólicas, Instituto Socioambiental**, ano 4, n. 34 (nov.), p.7, 1998.

FRATI, L., CAPRASECCA, E., SANTONI, S., GAGGI, C., GUTTOVA, A., FREEDMAN, F. B.; JOHNSON, J. **Equilibrium and kinetic properties of the Evans**. 1969.

FREGONEZI, G. A. F.; BROSSARD, M.; GUIMARÃES, M. F.; MEDINA, C. C. Modificações morfológicas e físicas de um latossolo argiloso sob pastagens. *In: Bras. Ci. Solo.*, vol. 25, pp. 1.017-27, 2001.

FRIEDMANN, I.E., WEED, R. Microbial trace-fossil formation, and abiotic weathering in the Antarctic cold desert. **Science** **236**,703–705. 1987.

FUGA, A. **Uso de líquens epifíticos no biomonitoramento da poluição atmosférica da região metropolitana de São Paulo**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.

GANS, W.; HERBST, F.; MERBACH, W. Nitrogen balance in the system plant-soil after urea fertilization combined with urease inhibitors. **Plant Soil Environment**, Prague, v. 52, special issue, p. 36-38, 2006.

GAUCHER, G. **Tratado de pedologia agrícola**. Barcelona, Ed. Omega. 647 p., 1971.

GAUDINO, S., PATI, A., ROSAMILIA, S., PIRINTSOS, S. A., LOPPI, S. Effects of NO₂ and NH₃ from road traffic on epiphytic lichens. **Environmental Pollution**. Vol. 142. N 1. P. 58–64., 2006.

GIBSON, M. D; MATHEW, R. H.; ZHENGYAN, L., KUCHTA, J.; KING, G. H. HAYES, A.; LAMBERT, S. S. The spatial and seasonal variation of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in Cape Breton Highlands National Park, Canada, and the association with lichen abundance. **Atmospheric Environment** 64, pp.303-311., 2013.

GIJZEN, H.J.; MULDER, A. The global nitrogen cycle out of balance. **Water** 21, Aug 2001, 38-40.

GOCAN, S. J. **Chromatogra. Sci.**, 40, p. 538., 2002.

GUILLIERMOND, P.; GAUTHERET, R. Culture de végétaux en milieu additions de colorans. Degré de toxicité des colorants. C. R. Acad. Sci. 206: 1601-1504. *In:* EHARA, M.; NOGUCHI, T.; UEDA, K. Uptake of neutral red by vacuoles of a Green alga, *Micrasterias pinnatifida*. **Plant Cell Physiol.** 37 (6): 734-741. 1996.

GUSTAFSSON, L., APPELGREN, L., JONSSON, F., NORDIN, U., PERSSON, A., WESLIEN, J.-O. High occurrence of red-listed bryophytes and lichens in mature managed forests in boreal Sweden. **Basic Appl. Ecol.** 5 (2), 123–129., 2004.

HAJAR, N. **O uso do azul de Evans para avaliar a permeabilidade vascular na colite induzida com ácido acético a 10% em ratos Wistar**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR., 1994.

HALE-JR., M. E. **The Biology of Lichens**. 3ed. London. Edward Arnold Pub. 90p., 1983.

HALL, A. D.; FAGEN, R. E. **Definition of Systems, General Systems**. Yearbook, 1: 18-26p., 1956.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC. p. 254., 2011.

HAUCK, M. M. Ammonium and nitrate tolerance in lichens. **Environmental Pollution** (Barking, Essex: 1987) 158: 1127–1133., 2010.

HAUCK, M.; PAUL, A. Manganese as a site factor for epiphytic lichens. **Lichenologist** 37, pp. 409–423., 2005.

HAWKSWORTH, D.J. and HILL, D.J. **The Lichen Forming Fungi**. 1st Edn. New York: Chapman & Hal., 1984.

HAYNES, F.N. Lichens. **Viewpionts Biol.** 3, 64–115., 1964.

HERZIG, R. Multi-residue analysis with passive biomonitoring: a new approach for volatile multi-element contents, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons with lichens in Switzerland and the principality of Liechtenstein. *In:* Markert, B. (Ed.),

Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. VCH, Weinheim, pp. 285–328. 1993.

HETTELINGH, J.-P.; POSCH, M.; SLOOTWEG, J.; REINDS, G.J.; SPRANGER, T.; TARRASON, L. Critical loads and dynamic modelling to assess European areas at risk of acidification and eutrophication. **Water, Air, and Soil Pollution Focus** 7, 379 e 384., 2007.

HOWARTH, R.W.; ANDERSON, D.; CLOERN, J.; ELFRING, C.; HOPKINSON, C.; LAAPORTE, B.; MALONE, T.; MARCUS, N.; McGLATHERY, K.; SHARPLEY, A.; WALKER, D. Nutrient pollution of coastal rivers, bays, and seas. **Issues Ecol.** 7, 1–15., 2000.

HITCH, C. J. B.; MILLBANK, J. W. **Nitrogen metabolism in lichens.** Department of Botany, Imperial College, London, 1975.

HONDA, N.K. & VILEGAS, W. **A química dos liquens.** Química Nova 21 (6): 110-125., 1998.

HUBP, J. L. Las estructuras mayores Del relieve terrestre. México: UNAN, Facultad de Ingeniería, 1986. In JATOBÁ, L.; LINS, R. C. **Introdução à geomorfologia.** 4 ed. Recife: Bagaço, 166p.:il. 2003.

HUNECK, S.; YOSHIMURA, I. **Identification of lichen substances.** Springer Verlag, Berlin. 504p., 1996.

HUNT, C. B. **Geology of soils – Their evolution, classification and uses.** São Francisco: W. H. Freeman and Co., 1972.

HUOVINEN, K.; AHTI, T. The composition and contents of aromatic lichen substances in the genus *Cladina*. **Ann. Bot. Fennici**, v. 23, p. 93-106., 1986.

IBGE - **Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Rio de Janeiro: IBGE, 2008.

ISKANDER, I. K.; SYERS, J. K. Soil. In: **J. Soil, Sci.** v. 23. 255. 1972.

IKEGAWA, H.; YAMAMOTO, Y.; MATSUMOTO, H. Cell death caused by a contamination of aluminum and iron in cultured tobacco. **Physiologia Plantarum**, 104: 474- 178, 1998.

INGÓLFSDÓTTIR, K. Usnic acid. **Phytochemistry** 61. pp. 729-736., 2002.

JACKS, G.V. The role of organisms in the early stages of soil formation. In: HALLSWORTH, E.G., GRAWFORD, D.V. _Eds., **Experimental Pedology.** Butterworth, pp. 219–226.1965.

JACKSON, T.A., KELLER, W.D. A comparative study of the role of lichens and “inorganic” processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flows. **Am. J. Sci.** 269, p. 446–466., 1970.

JENNY, H. **Factors of soil formation**, New York, McGraw-Hill Book Inc., 281 p., 1974.

JOHANSSON, O.; NORDIN, A, OLOFSSON, J; PALMQVIST, K. Responses of epiphytic lichens to an experimental whole-tree nitrogen-deposition gradient. **New Phytologist** 188: 1075–1084, 2010.

JOHANSSON, O.; OLOFSSON, J.; GIESLER, R.; PALMQVIST, K. Lichen responses to nitrogen and phosphorus additions can be explained by the different symbiont responses. **New Phytologist.**, 191: 795–805., 2011.

JONES, D. ; WILSON, M.J. Chemical activity of lichens on mineral surfaces - A review. **International Biodeterioration.** 21(2), 99-104. 1985.

JOVAN, S. & MCCUNE, B. Using epiphytic macrolichen communities for biomonitoring ammonia in forests of the Greater Sierra Nevada, California. **Water, Air, and Soil Pollution**, 170, 69–93. 2006.

JUNG, T., SUBRAMANIAN, R. V. Caracterização térmica e morfológica de fibras contínuas de basalto. Subramanian, **Scripta Met. Mater.** 28. 527 p., 1993.

KNOP, W. Chemisch-physiologische Untersuchung u“ber die Flechten. Justus Lieb. Ann. Chem. (formerly Ann. Chem. Pharm.) 49, 103–124., 1844. *In*: INGÓLFSDÓTTIR, K. Usnic acid. **Phytochemistry** 61. pp. 729-736., 2002.

KOPEZINSKI, I. **Mineração x Meio Ambiente: considerações legais, principais impactos ambientais e seus processos modificadores.** Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS, 2000.

KRUPA, S. V. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. **Environ Pollut.** 124 (2): 179-221., 2003.

LAMAS, B.; RIVAS, T.; BRAE; M.T., SILVA, B.M. H. Colonization by lichens of granite churches in Galicia_northwest Spain. **Sci. Total Environ.** 167, 343–351., 1995.

LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O.; KORNODÔRF, G.H. & PEREIRA, S. Balanço da adubação nitrogenada sólida e fluida de cobertura na cultura do milho em sistema plantio direto no Triângulo Mineiro. **R. Bras. Ci. Solo**, 14:363-376, 2000.

LARA CABEZAS, W. A. R.; COUTO, P. A. Nitrogen immobilization of urea and ammonium sulphate applied to maize before planting or top-dressing in a no-till system. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, n.4, p.739-752., 2007.

LeBLANC, F. & RAO, D. N. Effects of sulphur dioxide on lichen and moss transplants. **Ecology.** 54 (3), 612-617., 1973.

LEE, M. R.; PARSONS, I. Biomechanical and biochemical weathering of lichen-encrusted granite: textural controls on organic–mineral interactions and deposition of silica-rich layers. **Chemical Geology** 161 _1999. 385–397.

LEGAZ, M. E.; CIFUENTES, B.; VICENTE, C. **Metabolismo de la urea en líquenes.** Departamento de Bótanica y Fisiología Vegetal, v. 11, p. 111-125., 1981.

LEGAZ, M. E.; BROWN, D. H. **Factors affecting urease activity in the lichen *Evernia prunastri*.** Ann. Bot., 52: 261-264., 1983.

LEGAZ, M. E.; VICENTE, C. Regulation of urease activity *Cladina dendroides* and its photobiont by lichen phenols. **Plant Sci.**, v. 63, p.15-24, 1989.

LEGAZ, M. E.; MILLANES, A. M.; CÓRDOBA, C. V. **Fisiologia dos líquens.** In: Biologia de líquens. – Rio de Janeiro: Âmbito cultural, 624p., 2006.

LEVEEN, H. H; FISHMAN, W. H. Combination of Evans blue with plasma protein: its significance in capillary permeability studies, blood dye disappearance curves, and its use as a protein tag. **Am J Physiol** ; 26:26-33., 1947.

LEINZ, V. & AMARAL, S.E. **Geologia Geral.** 13. ed. Ver. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 399p., 1998.

LEITÃO FILHO, H. F. (org.). **Ecologia da mata atlântica em Cubatão (SP).** São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista; Campinas, SP: Editora da Universidade de Campinas, 184p., 1993.

LIMA FILHO, M. F. **A bacia costeira de Pernambuco.** In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS, 8., 2001, Recife. Roteiro de Excursão. Recife: SBG. Núcleo Nordeste, 436p., p.1-6. 2001.

LIMA FILHO, M. F.; SZATMARI, P. Ar-Ar Geochronology of volcanic rocks of the Cabo magmatic province (CMP) – Pernambuco Basin. In: Simpósio sobre vulcanismo e ambientes associados, Bélem. Resumos 2 : p.59.

LIMA, M. R. A.; REALI, M. A. P. **Tratamento físico-químico das águas residuais de uma indústria de papel utilizando-se a flotação por ar dissolvido.** In 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, v 1, n 6, p 49-61. In: SILVA, B. C. G. **Efeito de Contaminantes sobre o Líquen *Cladonia Verticillaris*.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE., 2013.

LINNAEUS, C. **Economia Naturae.** I. J. Bibeig (Ed), Upsala, Amoenitates Academicae, Holmiae, Ed. 2, II, p. 1-52, 1762. In: SMITH, A. L. **Lichens.** London: Cambridge University Press, 1921. 464p. Editores Seaward, M. R. D.; Tansley, A. G., 1921.

LONG, L.E.; SIAL, A. N.; EKNAVIL, H. E.; BORBA, G. S. Origin of granite at Cabo de Santo Agostinho-Northeast Brasil. **Contributions to Mineralogy and Petrology** 92, 341-350., 1986.

- LÓPEZ, B. F. Respostas dos Líquens a Fatores Ambientais. Fungos Liquenizados. *In*: XAVIER-FILHO, L. Xavier Filho L, Leagz ME, Cordoba CV & Pereira EC (eds). **Biologia de Líquens**. Rio de Janeiro. Ed. Âmbito Cultural. 624p., 2006.
- LOPPI, S.; PIRINTSOS, S. A.; DE-DOMINICIS, V. Soil contribution to the elemental composition of epiphytic lichens. **Environmental Monitoring and Assessment**. 58: 121- 131., 1999.
- MAAS, E. C. A. S.; SOUZA, V. S. **Maçãos graníticos como rochas ornamentais na região nordeste do Estado do Amazonas: uma perspectiva de investimento para a cidade de Manaus**. Revista Escola de Minas: Ouro Preto, MG, 62(3): 343-348, jul. set., 2009.
- MABESOONE, J.M; CASTRO, C. Desenvolvimento Geomorfológico do Nordeste Brasileiro. **Boletim do Núcleo do Nordeste da Sociedade Brasileira de Geologia**. Recife, 1975.
- MACE, K. A.; DUCE, R. A.; TINDALE, N. W. Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania Australia. **J Geophys Res-Atmos** 2003b;108:4338.
- MACE, K.A.; KUBILAY, N.; DUCE, R. A. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: an association with atmospheric dust. **J Geophys Res** 2003a;108.
- MARCELLI, M. P. Fungos Liquenizados. *In*: XAVIER FILHO, L.; LEGAZ, M.E.; VICENTE, C.; PEREIRA, E. C. Biologia de Líquens. Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 624p. 2006. *In*: SILVA, H.P.B. **Efeitos das radiações gama e ultravioleta sobre *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr.(líquen) coletado em diferentes ambientes do Nordeste brasileiro**. 116f. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- MARGULIS, L.; SCHWARTZ, K. V. **Cinco reinos: um guia ilustrado dos filões da vida na terra**. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 497 p., 2001.
- MARTINS, M. C. B. **Aplicações biotecnológicas de compostos obtidos dos líquens**. Tese (Doutorado em Bioquímica e Fisiologia), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.
- MEGURO, M.; VINUEZA, G. N.; DELITTI, W. B. C. Ciclagem de nutrientes minerais na mata mesófila secundária – São Paulo. I- Produção e conteúdo de nutrientes minerais no folheto. **Bol. Botânica**, Univ. S. Paulo, 7: pp. 11-31., 1979.
- MERCK INDEX. Encyclopedia of chemical, drugs and biologicals. 12 ed. New Jersey: Merck, p. 9806. 1995. *In*: MOURA, M. O. S; LIRA, M. C. B.; MAGALHÃES, N. S. Validação de método analítico espectrofotométrico UV para determinação de ácido úsnico em lipossomas. **Rev. Bras. Cienc. Farm.** vol.44 n°.4 São Paulo Oct./Dec. pp. 621-628., 2008.
- MILITKY, V., KOVACIC, J. Eng. Fract. Mech. Fract. Mech. 69. 1025 p., 2002.

- MILLBANK, J. W. The assessment of nitrogen fixation and throughput by lichens. III Losses of nitrogenous compounds by *Peltigera membranacea*, *P. polydactyla* and *Lobaria pulmonaria* in simulated rainfall episodes. **New Phytol.** 92, 229-234., 1982.
- MITCHEL, J. C.; ARMITAGE, J. S.; VARCOUVER. Dermatitis venerata from lichens. British Columbia. **Archives of Environmental Health.** v.11, p. 701-709., 1965. *In:* SANTOS, N. P. **Nanocápsulas de PLGA contendo ácido úsnico de *Cladonia substellata* (Vainio) com potencial ação antitumoral.** Tese de Doutorado em Ciências Biológicas. Universidade Federal de Pernambuco., 2003.
- MITCHELL, R. J., TRUSCOT, A. M., LEITH, I. D. A study of the epiphytic communities of Atlantic oak woods along an atmospheric nitrogen deposition gradient. **Journal of Ecology**, 93, 482-492. 2005.
- MIYAZAKI, Y, KAWAMURA, K, SAWANO, M. Size distributions of organic nitrogen and carbon in remote marine aerosols: evidence of marine biological origin based on their isotopic ratios. **Geophys Res Lett.**, 2010.
- MONROE, J. S; WICANDER, R. **Fundamentos de Geologia.** São Paulo: CENGAGE, 2009.
- MOREIRA, F.M.S., SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo.** Lavras: UFLA, 626p., 2002.
- MOREIRA, R. **O pensamento geográfico brasileiro, vol. 1: as matrizes clássicas originárias.** 2 ed., 1ª reimpressão. – São Paulo: Contexto, 2011.
- MOTA-FILHO, F.O.; PEREIRA, E. C.; LIMA, E. S.; SILVA, N. H. Influência de poluentes atmosféricos em Belo Jardim (PE) utilizando *Cladonia verticillaris* (líquen) como biomonitor. **Química Nova.** v. 30, n. 5, p.1072-1076., 2007.
- MUCELIN, C.A.; BELLINI, M. **Lixo e Impactos Ambientais no ecossistema urbano.** Sociedade & Natureza, Uberlândia, v.20, n.1, p.111-124, jun., 2008.
- MUELLER, C. C. **Os economistas e as relações entre o sistema econômico e o meio ambiente.** Brasília: Editora UnB, 2007.
- NASCIMENTO, M. A. L. Geologia, geocronologia, geoquímica e petrogênese das rochas ígneas cretáceas da província Magmática do cabo e suas relações com as unidades sedimentares da Bacia de Pernambuco (NE do Brasil). Tese de doutorado. Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica da UFRN. Natal/RN. 2003.
- NASCIMENTO, F. R.; SAMPAIO, J. L. F. Geografia Física, Geossistemas e Estudos Integrados da Paisagem. **Revista da Casa de Geografia de Sobral.** Sobral, v.6/7, nº 1, 2004/2005.
- NASCIMENTO, M. A. L.; SOUZA, Z. S. Granito do Cabo de Santo Agostinho, PE: único granito conhecido de idade cretácea do Brasil. *In:* WINGE, M.; SCHOBENHAUS, C.; BERBERT-BORN, M.; QUEIROZ, E.T.; CAMPOS, D.A.; SOUZA, C.R.G. ; FERNANDES, A.C.S. (Edit.) **Sítios Geológicos e Paleontológicos do**

- Brasil.** 2005. Publicado na Internet em 15/4/2005, disponível em <<http://www.unb.br/ig/sigep/sitio111/sitio111.pdf>>. Acesso em: 08/09/2011.
- NASCIMENTO, M. A. L.; SOUZA, Z. S. **Único granito conhecido de idade cretácea do Brasil. SIGEP – Sítios Geológicos e Paleontológicos.** Acesso em: <<http://www.unb.br/ig/sigep>>, em 05/02/2013.
- NASCIMENTO, M. A. L.; SOUZA, Z. S.; JARDIM DE SÁ, E. F. J.; CARMO, I. O.; THIEDE, D. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology of the Cabo Magmatic Province, Pernambuco Basin, NE Brazil. **South American Symposium on Isotope Geology**, 4: 624-628., 2003.
- NASH III, T. H. **Lichen Biology.** 1ed. Cambridge, USA: Cambridge University Press, 303p., 1996.
- NASH III, T.H. **Lichen Biology.** 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- NASH III, T.H. **Lichen Biology.** 2 ed. Reprinted with corrections. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- NEGTA. National Expert Group on Transboundary Air Pollution, Department of Environment, **Food and Rural Affairs**, London. 2001.
- NETO, F. R. A.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins.** Rio de Janeiro: Interciência, 187p., 2003.
- NETO, TITO LUIZ DE ARAÚJO. **Problemas Gerados pela Extração de Rochas e Propostas para Mitigação do Impacto Sonoro.** Rio de Janeiro. 200 p., 2006.
- ODUM, E. P. **Ecologia.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988.
- OZBUCAK, T. B.; KUTBAY, H. G.; YALCIN, S.; KILI, D. D. Foliar nitrogen (N), phosphorus (P) dynamics, and foliar resorption of *Corylus avellana* var. *avellana*. **Ecoloji** 20, 81, 1-7., 2011.
- PALMQVIST, K.; DAHLMAN, L. Responses of the green algal foliose lichen *Platismatia glauca* to increased nitrogen supply. **New Phytologist** 171: 343–356., 2006.
- PALMQVIST, K.; DAHLMAN, L.; VALLADARES, F.; TEHLER, A.; SANCHO, L. G.; MATTSSON, J.-E. CO₂ exchange and thallus nitrogen across 75 contrasting lichen associations from different climate zones. **Oecologia** 133:295–306., 2002.
- PATE, J. S. Economy of symbiotic nitrogen fixation. In: Givnish TJ, ed. *In the economy of plant form and function.* Cambridge: Cambridge University Press, 299-325., 1986. In: KYTOVIITA, M. M.; CRITTENDEN, P. D. Growth and nitrogen relations in the mat-forming lichens *Stereocaulon paschal* e *Cladonia stellaris*. **Annals of Botany** 100: 1537-1545, 2007.

- PAVINATO, P. S. ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo: decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**. V.32. n°3., 2008.
- PEREIRA, E. C.; PEREYRA, T.; MATOS, S. C.; SILVA, N. H.; ANDRADE, L.; VICENTE, C. Bioproduction of usnic acid from acetate by kaulinite immobilized cells of *Cladonia substellata* Vain. **Acta Societatis Botanicorum Poloniae**. Vol. 64, n°2: 171-174., 1995.
- PEREIRA, E. C. **Produção de metabólitos por espécies de Cladoniaceae (Liquen), a partir de imobilização celular**. 238f. Tese de Doutorado em Ciências Biológicas-Botânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1998.
- PEREIRA, E. C.; SILVA, N. H.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; XAVIER-FILHO, L., LEGAZ, M. E; VICENTE, C. Antimicrobial activity of biologically-active compounds from lichen *Cladonia crispatula*. **Boletim Ecotrópica Ecosistemas Tropicais**, 31, p. 09-19., 1997.
- PEREIRA, E.C.; SILVA, N.H.; ANDRADE, L.C.; VICENTE, C.; LEGAZ, M.E. Production of lichen metabolites by immobilized cells of *Cladonia clathrata* Ahti *et al.* e Xavier Filho. **Phyton**, v. 39, fasc. 1, p. 79-89, 1999.
- PEREIRA, V. H. C. A unidade geoambiental Tabuleiro Costeiro e o planejamento municipal: o caso de Senador Georgino Avelino/ RN. **Revista Geonorte**, Edição Especial, V.3, N.4, p. 390-401, 2012.
- POPP, J. H. **Geologia Geral**. 5ª edição. Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. Rio de Janeiro – RJ. 376 p., 1999.
- POTSCH, C. **Mineralogia e Geologia**, Ed. Livraria Francisco Alves, Rio de Janeiro, 1954.
- PRATES, D. W.; GATTO, L. C. S & COSTA, M. I. P. **Geomorfologia – Projeto RADAMBRASIL, Levantamento dos recursos naturais**. Rio de Janeiro, Ministério de Minas e Energia, Vol. 23. p. 301–348., 1981.
- PRIETO, B.; RIVAS, T.; SILVA, B. **Colonization by lichens of granite dolmens in Galicia _NW Spain**. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 34, 47–60., 1994.
- PRIETO, L. B.; RIVAS, B. M. T.; SILVA, H. B. M. Colonização Por Líquenes de Igrejas de granito na Galiza noroeste da Espanha. *In: Sci.Total Environ.* 167, 343-351. 1995.
- PRIMAVESI, O. **Sustentabilidade e meio ambiente? O solo?**. *Boletim Informativo*, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, vol. 23, PP. 16-8., 1998.
- PURVIS, O. W.; CHIMONIDES, P. D. J.; JEFFRIES, T. E.; JONES, G. C.; RUSU, A. M.; READ, H. Multi-element composition of historical collections and bark samples, indicators of changing atmospheric conditions. **Atmospheric Environment** 41, pp. 72–80., 2007.

- QUEIROGA RCF; PUIATTI M; FONTES PCR; CECON PR; FINGER FL. 2007. Influência de doses de nitrogênio na produtividade e qualidade do melão *Cantalupensis* RAI, A. N. Nitrogen metabolism. *In: Handbook of lichenology*, vol. 1, ed. M. Galun, Boca Raton: CRC Press, p. 201-237, 1988.
- RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 906p., 2001.
- RAWSON, RA. The binding of T-1824 and structurally related diazo dyes by the plasma proteins. **Am J Physiol**. 138:708-17., 1943.
- RESTALLACK, G. J. **Soils of the Past— An introduction to paleopedology**. Unwin Hyman, London. 520p., 1990.
- REYNOLDS, A. E.; MACKIERNAN, G. B.; VALKENBURG, S. D. V. **Estuaries**. Vol. 1. N°3, September, 1978.
- RICKLEFS, R. E. **A economia da natureza**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. II. 546p., 2011.
- RODRIGUES, C. A Teoria Geossistêmica e suas Contribuições aos Estudos Geográficos e Ambientais. **Revista do Departamento de Geografia**, n. 14. USP: São Paulo, p. 69-77., 2001.
- ROSATO, V. G. **Líquenes como posibles agentes de deterioro de areniscas en las ruínas jesuíticas de San Ignacio Miní (provincia de Misiones, Argentina)**. *Materiales de Construcción*, Vol. 60, 299, pp. 145-153, 2010.
- SAGA, N. Further study on determining cell viability in marine red and Brown algae by using staining dyes. **Bull. Hokkaido Reg. Fich. Res. Lab.**, 53, 43-53, 1989. *In: ONJI, M.; SAWABE, T.; EZURA, Y.* An evaluation of viable staining dyes suitable for marine phytoplankton. **Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.** 51 (3), 153-157, 2000.
- SAGA, N.; MACHIGUCHI, Y.; SANBONSUGA, Y. Application os staining dyes for determining viability of cultured algal cells. *Bull. Hokkaido Reg. Fich. Res. Lab.*, 51, 39-44, 1987. *In: ONJI, M.; SAWABE, T.; EZURA, Y.* An evaluation of viable staining dyes suitable for marine phytoplankton. **Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.** 51 (3), 153-157, 2000.
- SAGA, N.; SAKANISHI, Y.; OGISHIMA, T. Methods for quicky evaluation cell viability in marine microalga. **Jpn. J. Phycol.**, 37, 129-136, 1989. *In: ONJI, M.; SAWABE, T.; EZURA, Y.* An evaluation of viable staining dyes suitable for marine phytoplankton. **Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ.** 51 (3), 153-157, 2000.
- SALGADO, O. A.; FILHO, S. J. & GONÇALVES. L. M. C. As Regiões fitoecológicas, sua natureza e seus recursos econômicos. Estudo fitogeográfico, p. 485-544. *In: Projeto RADAMBRASIL. Levantamento de Recursos Naturais*. Rio de Janeiro, IBGE, Vol. 23, Folhas SB 24/25, 744 p., 1981.
- SALTER, J. W. On some reactions of oxalic acid. *In: Chem. Gaz.*, XIV:130-131. 1856.

SCHAEFER, C. E. G. R.; SÁ, A. F.; MARQUES, M.; CAMPOS, J. C. F. Origens da pedologia do Brasil: Resenha histórica. **Geonomos**, 5(1):1-15., 2003.

SCHIAVON, M. A.; REDONDO, S. U. A.; YOSHIDA, I. V. P. **Caracterização térmica e morfológica de fibras contínuas de basalto**. **Cerâmica** 53. 212-217., 2007.

SCIVITTARO, W.B.; MURAOKA, T.; BOARETTO, A.E. & TRIVELIN, P.C.O. Transformações do nitrogênio proveniente de mucuna-preta e uréia utilizados como adubo na cultura do milho. **Pesq. Agropec. Bras.**, 38:1427- 1433, 2003.

SEAWARD, M.R.D. Major impact made by lichens in biodeterioration processes. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** 40, 269–273. 1997.

SHIBATA, S. Yasukibo Asahina (1880-1975) and his studies on lichenology and chemistry of lichen metabolites. **The bryologist** 103 (4), pp. 710-719., 2000.

SIAL, A.N.; LONG, L.E.; BORBA, G.S. Field trip guide excursion: cretaceous magmatic province of Cabo, Pernambuco, Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, 17: 667-673. Smith, T.R. & Cole, J.W. Somers., 1979.

SIAL, A.N.; LONG, L.E.; BORBA, G.S. Field trip guide excursion: cretaceous magmatic province of Cabo, Pernambuco, Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, 17: 667-673., 1987.

SILVA, A. M. Quelação de rochas calcárias e graníticas a partir de substâncias líquênicas. Monografia (Departamento de Ciências Geográficas-UFPE), Recife, 2002.

SILVA, A. F. B. **Obstáculos à inserção de pequenas empresas no mercado internacional: o caso das serrarias de granito no Agreste de Pernambuco**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. CCSA. il., fig., tab., graf., 2005.

SILVA, B. C. G. **Efeito de Contaminantes sobre o Líquen *Cladonia Verticillaris***. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE., 90p., 2013.

SILVA, B., PRIETO, B., RIVAS, T., SANCHEZ-BIEZMA, M.J., PAZ, G., CARBALLAL, G. Rapid biological colonization of a granitic building by lichens. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** 40, pp. 263–267., 1997.

SILVA, C. E. L. Ecologia e sociedade: **Uma introdução às implicações da crise ambiental**. – São Paulo: Ed. Loyola, 286p., 1978.

SILVA, H. P. B. **Radiossensibilidade gama de *Cladonia substellata* vainio (líquen) e o conseqüente efeito sobre rochas calcárias**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE., 2006.

SILVA, H. P. B.; MACIEL, L. N. Q.; SILVA, A. M.; SANTOS, R. A.; MOTA-FILHO, F. O.; PEREIRA, E. C.; SILVA, N. H. Avaliação da ação quelante do ácido úsnico sobre ignimbrito (dados preliminares). In: **IX Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada**. Recife – Brasil. p. 296. 2001.

SILVA, H.P.B.; Colaço, W.; Pereira, E. C.; Silva, N. H. Sensitivity of *Cladonia substellata* Vainio (lichen) to gamma irradiation and the consequent effect on limestone rocks. **International Journal of Low Radiation**.7(4):324-332., 2010.

SILVA, H.P.B. **Efeitos das radiações gama e ultravioleta sobre *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr.(líquen) coletado em diferentes ambientes do Nordeste brasileiro**. 116f. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SILVA, R. A. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2002.

SILVA, R. F.; MELO, P.; MOTA-FILHO, F. O.; SILVA, N. H. Interação do líquen *Cladonia verticillaris* com o solo de sua área de ocorrência. **Caminhos da Geografia-Revista on-line**. <<http://www.seer.ufu.br/index.php/caminhosdegeografia/>>. 2012. Acesso em 12/04/2013.

SLOOF, J.E. **Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition, using transplants**. Atmospheric Environment 29, 11–20., 1995. sob ambiente protegido. **Horticultura Brasileira** 25: pp. 550-556., 2007.

SMITH, A. L. **Lichens**. London: Cambridge University Press, 1921. 464p. Editores Seaward, M. R. D.; Tansley, A. G., 1921.

SMITH, B. A.; REIDLER, M. L.; FLETCHER, J. S. Relationship between vital staining and subculture growth during the senescence of plant tissue cultures. **Plant Physiol**. **70**:1228-1230., 1982.

SONG, S. K; HUANG, P. M. Dynamics of Potassium Release from Potassium-Bearing Minerals as Influenced by Oxalic and Citric Acids Soil. **Sci. Soc. Am. J.** 52:383–390. 1988.

STAFANATO, J.B.; GOULART, R.S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C.G.; SOUZA, H.N. Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, p. 726-732., 2013.

STEWART, G.R.; HEGARTY, E.E.; SPECHT, R.L. Inorganic nitrogen assimilation in plants of Australian rainforest communities. **Physiology Plant** 74:26-33., 1988.

STRAATEN, P. Rocks for crops: agrominerals of Sub-Saharan Africa. Nairobi: ICRAF, v. 1. 338 p. 2002. *In*: SILVA, A.; ALMEIDA, J. ; SCHMITT, C.; COELHO, C. M. M. Avaliação dos efeitos da aplicação de basalto moído na fertilidade do solo e nutrição de *Eucalyptus benthamii*. **Floresta**, Curitiba, PR, v. 42, n. 1, p. 69 - 76, jan./mar., 2012.

STRENGBOM, J.; NORDIN, A.; NASHOLM, T., ERICSON, L. Slow recovery of boreal forest ecosystem following decreased nitrogen input. **Functional Ecology** 15, 451-457., 2001.

SUTTON, M.A.; PITCAIM, C. E. R.; WHITFIELD, C. P. Bioindicator and biomonitoring methods for assessing the effects of atmospheric nitrogen on statutory nature conservation sites. **JNCC Report n° 356**. 230p., 2004.

SVENDSEN, C.; SPURGEON, D. J.; HANKARD, P. K. et al. A review of lysosomal membrane stability measured by neutral red retention: Is it a workable earthworm biomarker. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 57, p. 20-29, 2004.

SYERS, J.K., ISKANDAR, I.K. Pedogenic significance of lichens. *In*: AHMADJIAN, V., HALL, M.E. Eds., **The Lichens**. Academic Press, London, pp. 225–248., 1973.

SYERS, J. K. **Plant & Soil**. 31, 205., 1969.

SYRETT, P. J. En R. A. Levin. **Physiology and Biochemistry of Algae**. Academic Press. New York. p. 171., 1962.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. Trad. Eliane Romanato Santarém... [*et al.*]. – 3. ed. – Porto Alegre: Artmed., 2004.

TAMM, C.O. **Nitrogen in Terrestrial Ecosystem. Questions of Productivity, Vegetational Changes, and Ecosystem Stability**. Springer Verlag, Berlin., 1991.

TAYLOR, T.N., HASS, H., REMY, W., KERO, H. The oldest fossil lichen. **Nature**, 378, 244., 1995.

TAYLOR, S. J. A.; WEST, D. W. The use of Evan's Blue stain to test the survival of plant cells after exposure to high salt and high osmotic pressure. **J. Exp. Bot.** 31:571-576., 1980.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAILORE, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Companhia Editora Nacional. 557 p.: il. color. ; 28 cm. 2008.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R. (Org.) **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.

THORNES, J.B. e BRUNSDEN, D. **Geomorphology and Time**. Methuen & Co., Londres, 209p. 1977.

TIGRE, R. C. **Investigação dos mecanismos de ação dos aleloquímicos de *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr. sobre *Lactuca sativa* L. e *Solanum lycopersicum* Mill.** (Tese de Doutorado em Biologia Vegetal). Universidade Federal de Pernambuco- Recife-PE. 211p. 2014.

TROLL, C. Landscape ecology (geo-ecology) and biogeocenology: a terminological study. **Geoforum** 8: 43-46., 1971.

TROPPEMAIR, H.; GALINA, M. H. Geossistemas. **Mercator**, v. 5, n. 10, p. 79-89, 2006. Disponível em:
<<http://www.mercator.ufc.br/index.php/mercator/article/view/69/44>>. Acesso em: 05/12/12.

ULIKZKA, H., ANGELSTAM, P. Assessing conservation values of forest stands based on specialised lichens and birds. **Biol. Conserv.** 95, 343–351., 2000.

URBANUS, J.F.L.M., VAN EN ENDE, H., KOCH, B. Calcium oxalate crystals in the wall of *Mucor Mucedo*. **Mycologia** 70, 829–842. 1978.

ÜNAL, D.; UYANIKGİL, Y. UV-B induces cell death in the lichen *Physcia semipinnata* (J.F.Gmel). **Turkish Journal of Biology**: 35, p. 137-144. 2011.

VALÊNCIA, M. C. de; CEBALLOS, J. A. **Hongos liquenizados**. Universidade Nacional de Colômbia, Bogotá., 2002.

VAN HERK, V. Bark pH and susceptibility to toxic air pollutants as independent causes of changes in epiphytic lichen composition in space and time. **Lichenologist** 33, 419e441., 2001.

VARADACHARI, C.; MONDAL, A.H.; NAYAK, D.C. & GHOSH, K. Clay-humus complexation: effect of pH and the nature of bonding. **Soil Biol. Biochem.**, 26:1145-1149. 1994.

VASCONCELOS, T. L. **Efeito do suprimento exógeno de ureia na produção de substâncias degradadoras do migmatito pelo líquen *Cladonia verticillaris* (Radi) Fr.** Monografia de Graduação, Curso de Bacharelado em Geografia, Universidade Federal de Pernambuco., 2007.

VASCONCELOS, T. L. **Influência do fósforo na produção de substâncias transformadoras do solo sob *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr.** Dissertação (Mestrado em Geografia), Universidade Federal de Pernambuco., 2009.

VASCONCELOS, T. L. **Efeitos da expansão agrícola sobre ecossistemas: ação de fertilizantes nitrogenados no comportamento de líquens da mata atlântica.** 150f. Tese (Doutorado em Ciências Geográficas), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

VERDADE, F. C. **Arenito Bauru – Origem do latossolo vermelho, suplemento agrícola do Estado de São Paulo**, nº 599, 19 dez., p.11., 1996.

VICENTE, C. **Fisiologia das substâncias líquênicas.** 1ª edição. Espanha. 1975.

VICENTE, C.; PALASÍ, M.; ESTÉVEZ, M. P. 1978. Urease regulation mechanisms in *Lobaria pulmonária* (L.) Hoffm. **Revue Bryologique et Lichenologique.** 44:83-89., 1978.

VICENTE, C.; XAVIER FILHO, L. Urease regulation in *Cladonia verticillaris*. **Phyton** (Buenos Aires) 37, 137-144., 1979.

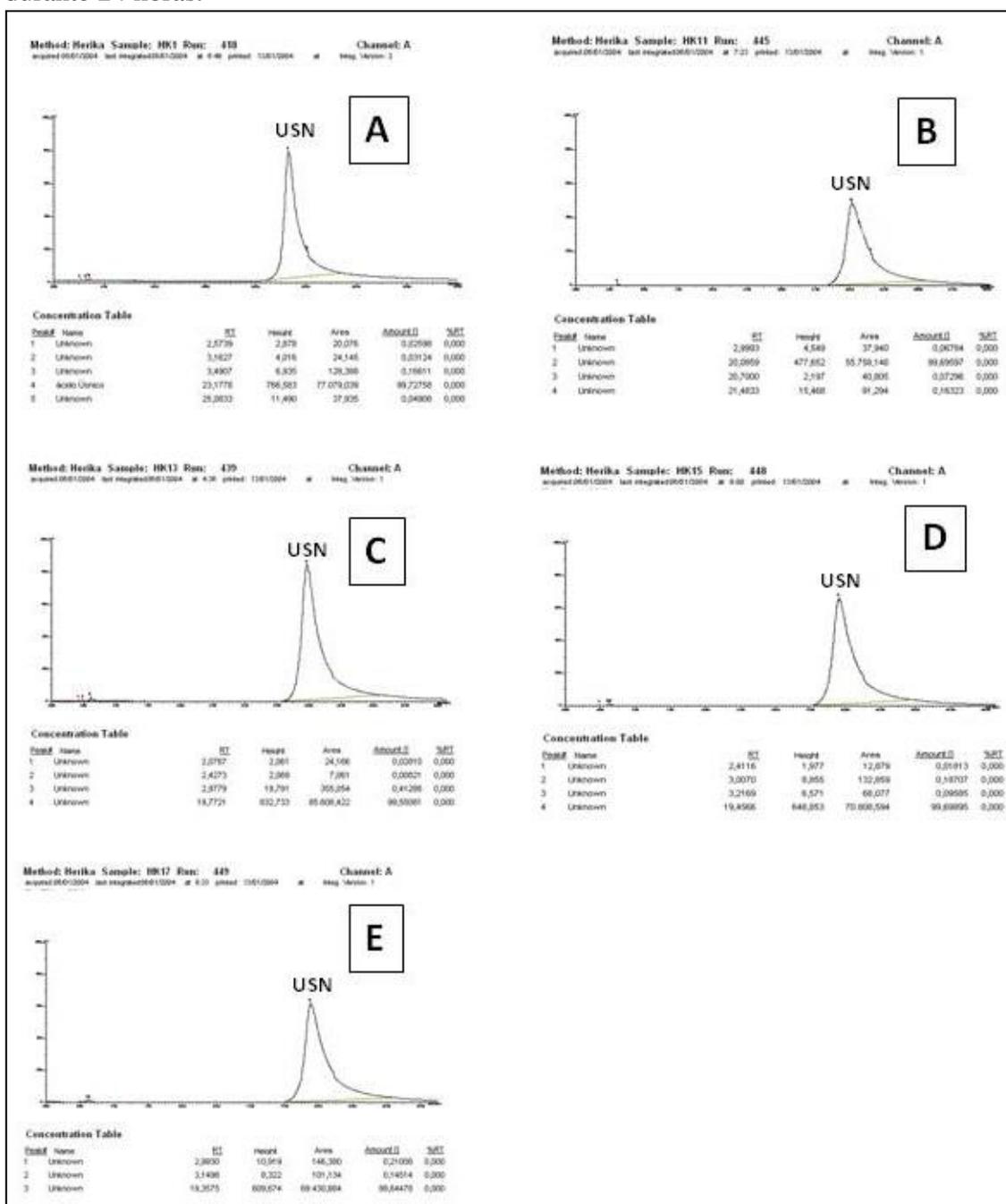
VICENTE, C.; LEGAZ, M. E. Regulation of urea production in *Evernia prunastri*: effects of L-arginine metabolites. **Z. Pflanzenphysiol.**, v. 111, p.123-131, 1983.

- VICENTE, C.; LEGAZ, M. E.; ARRUDA, E. C.; XAVIER FILHO, L. The utilization of urea by the lichen *Cladonia sandstedei*. **Journal of Plant Physiology**, v. 115, p. 397- 404, 1984.
- VILENSKI, D. G. Some regularities in the development of soil forming process, **Pedology** (Ussr), vol. 6, p. 792-809., 1937.
- VILLAR, J. S. E.; EDWARDS, H. G. M. SEAWARD, M. R. D. Lichen biodeterioration ecclesiastical monuments northern Spain. **Spectrochim. Acta A** 60, pp. 1229-1237., 2004.
- VIOLAKI, K.; MIHALOPOULOS, N. Urea: An important piece of Water Soluble Organic Nitrogen (WSO) over the Eastern Mediterranean. **Science of the Total Environment** 409., 4796-4801., 2011.
- VINGIANI, S.; TERRIBILE, F.; ADAMO, P. Weathering and particle entrapment at the rock–lichen interface in Italian volcanic environments. **Geodema** 207-208, 244-255., 2013.
- VITOUSEK, P. M.; CHAIR, J. A.; HOWARTH, R. W.; LIKENS, G. E.; MATSON, P. A.; SCHINDLER, D. W.; SCHLESINGER, W. H.; TILMAN, G. D. Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequences. **Issues in ecology**. Number 1. Spring, p.1-16., 1997.
- WEBB, J. The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response-A review. **Agriculture, Ecosystems and Environment**.137: 39–46. 2010.
- WIERZOS, J., ASCASO, C. Morphological and chemical features of bioweathered granitic biotite induced by lichen activity. **Clays Clay Miner.** 44, 652–657., 1996.
- WILSON, M.J., JONES, D. Lichen weathering of minerals: implications for pedogenesis. In: Wilson, R.C.L. _Ed., **Residual Deposits: Surface Related Weathering Processes and Material**. Special Publication of the Geological Society. Blackwell, London, pp. 2–12., 1983.
- XAVIER-FILHO, L.; VICENTE, C. Exo-and endouase from *Parmelia roystonea* and their regulation by lichen acids. Bol. **Soc. Broteriana**, v. 52, p. 55-69, 1978.
- XAVIER-FILHO, L.; LEGAZ, M. E.; CORDOBA, C. V.; PEREIRA, E. P. **Biologia de liquens**. Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 624p. 2006.

ANEXOS

ANEXO A- CROMATOGRAFIAS LÍQUIDAS DE ALTA EFICIÊNCIA

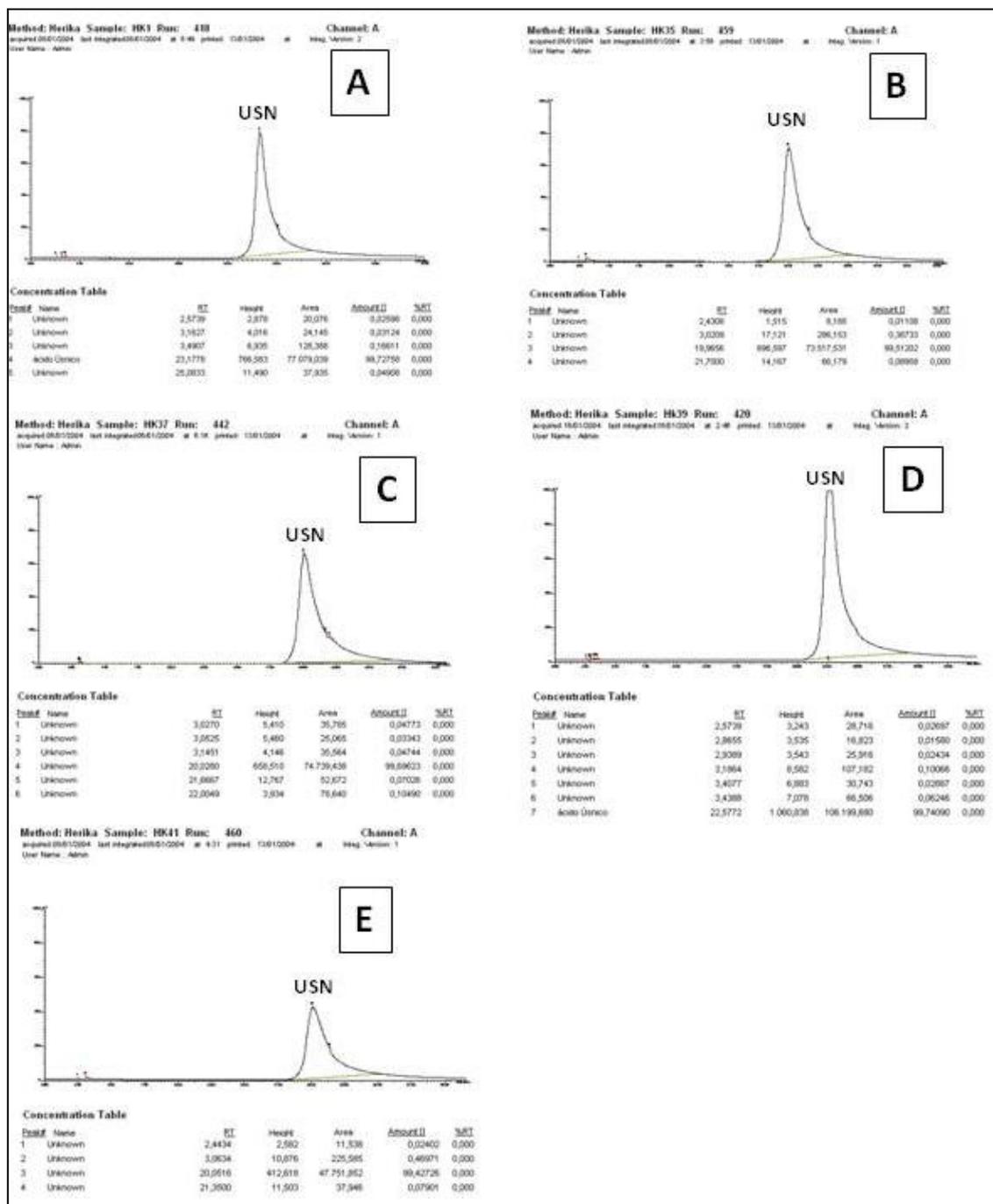
A 1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito de Sirinhaém (GS), diante de vários tratamentos, durante 24 horas.



Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

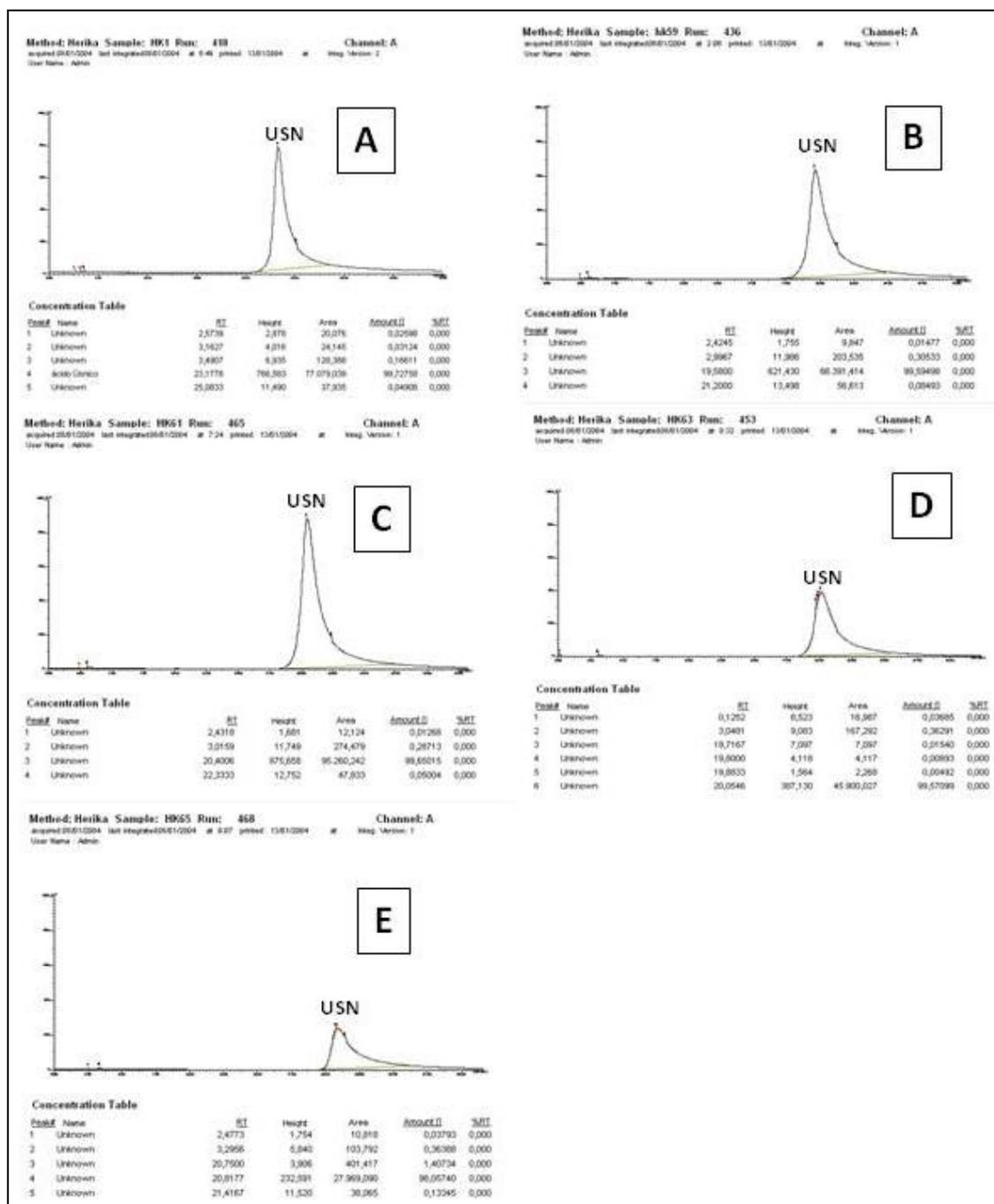
A2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito de Sirinhaém (GS), diante de vários tratamentos, durante 3 meses.



Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

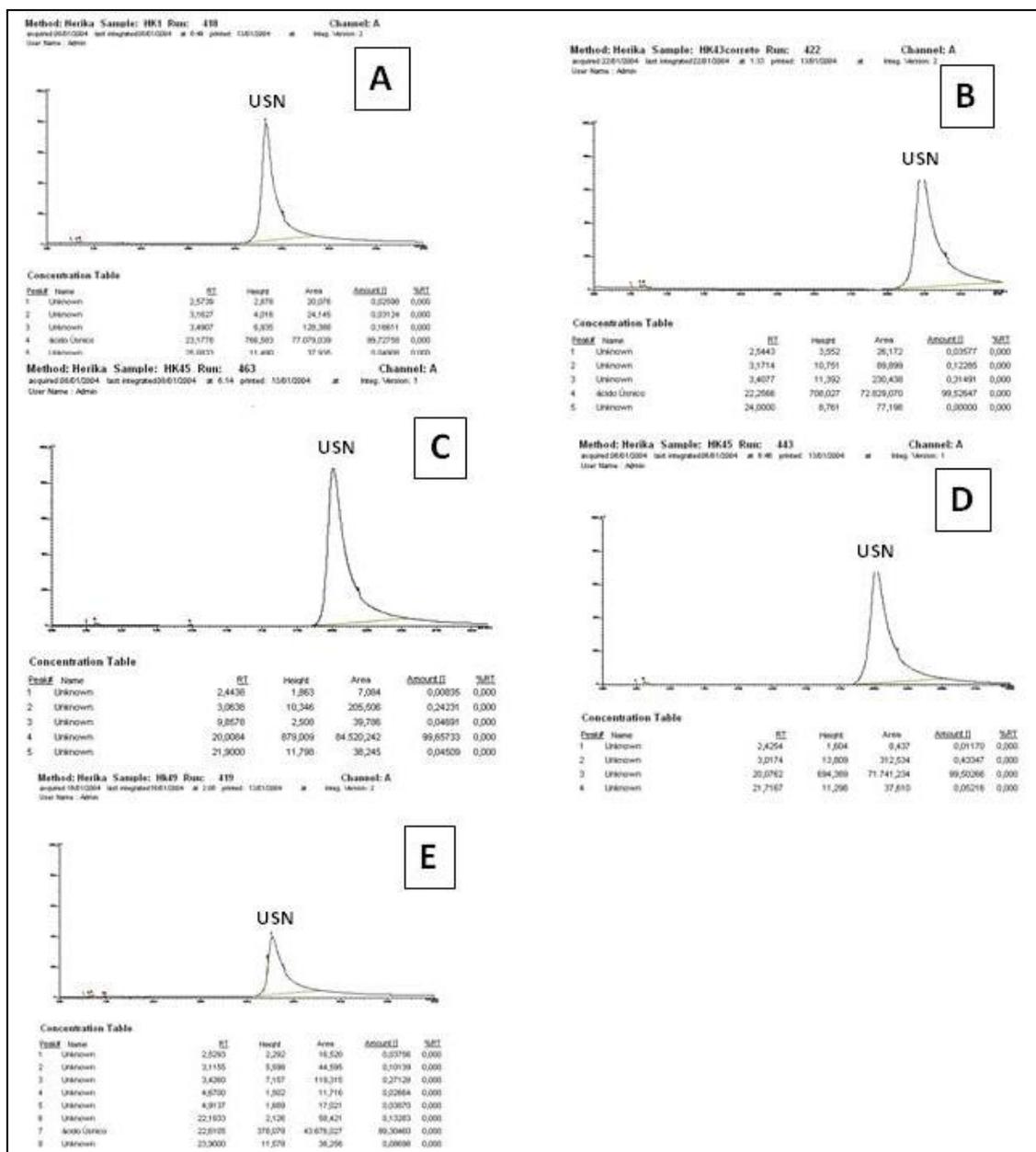
A 3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito de Sirinhaém (GS), diante de vários tratamentos, durante 6 meses.



Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

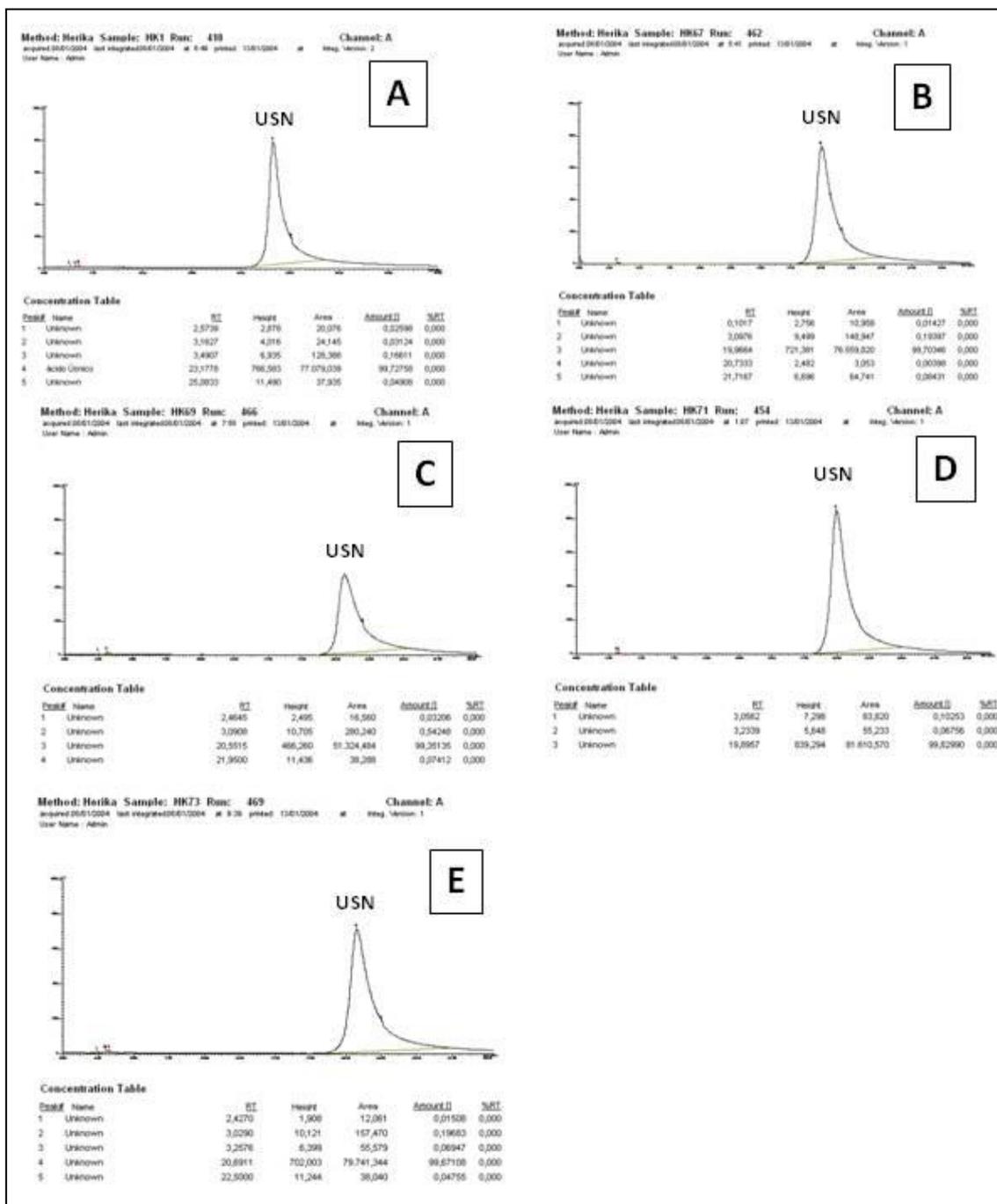
A 5. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito do Cabo (GC), diante de vários tratamentos, durante 3 meses.



Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

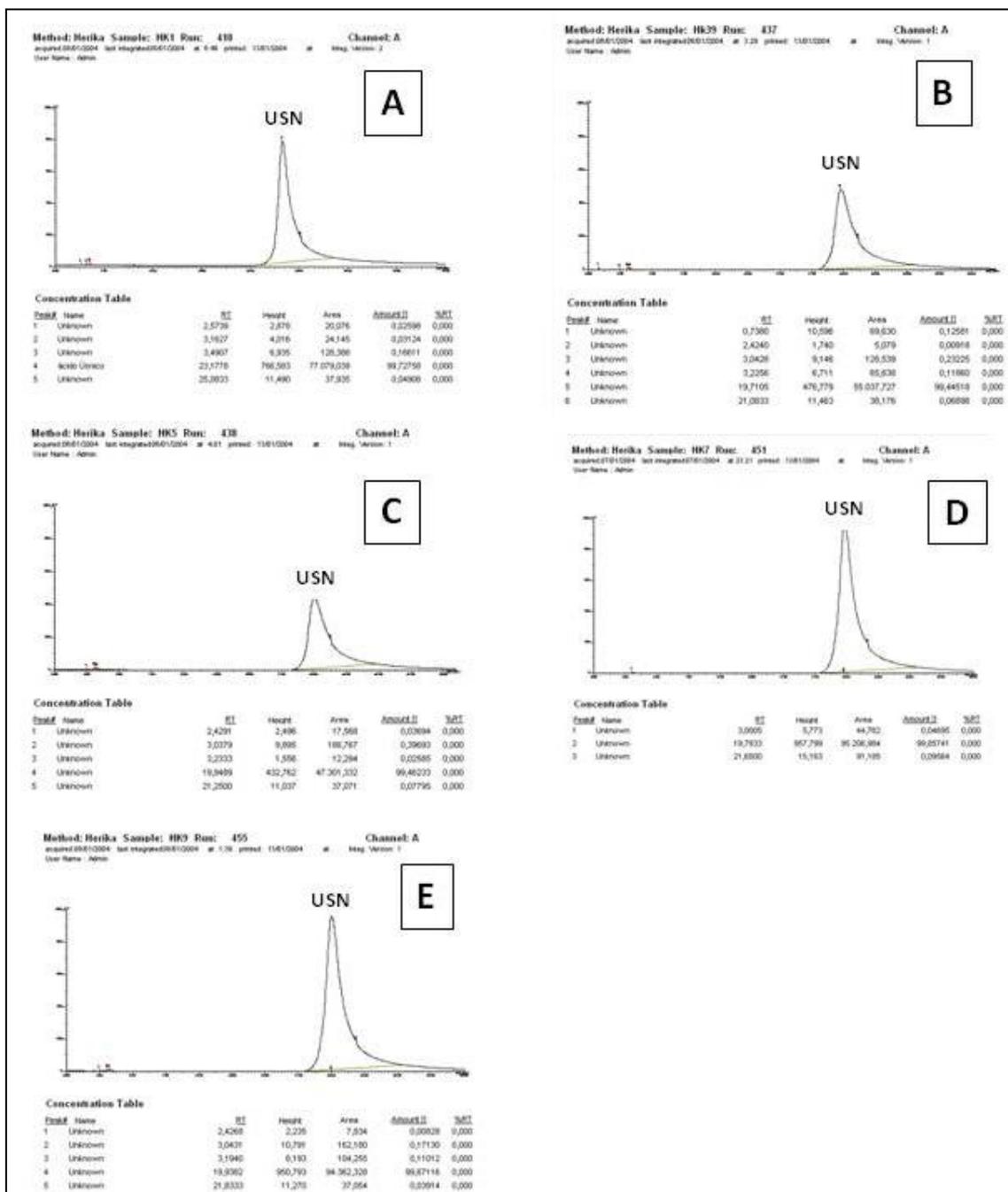
A 6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre granito do Cabo (GC), diante de vários tratamentos, durante 6 meses.



Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

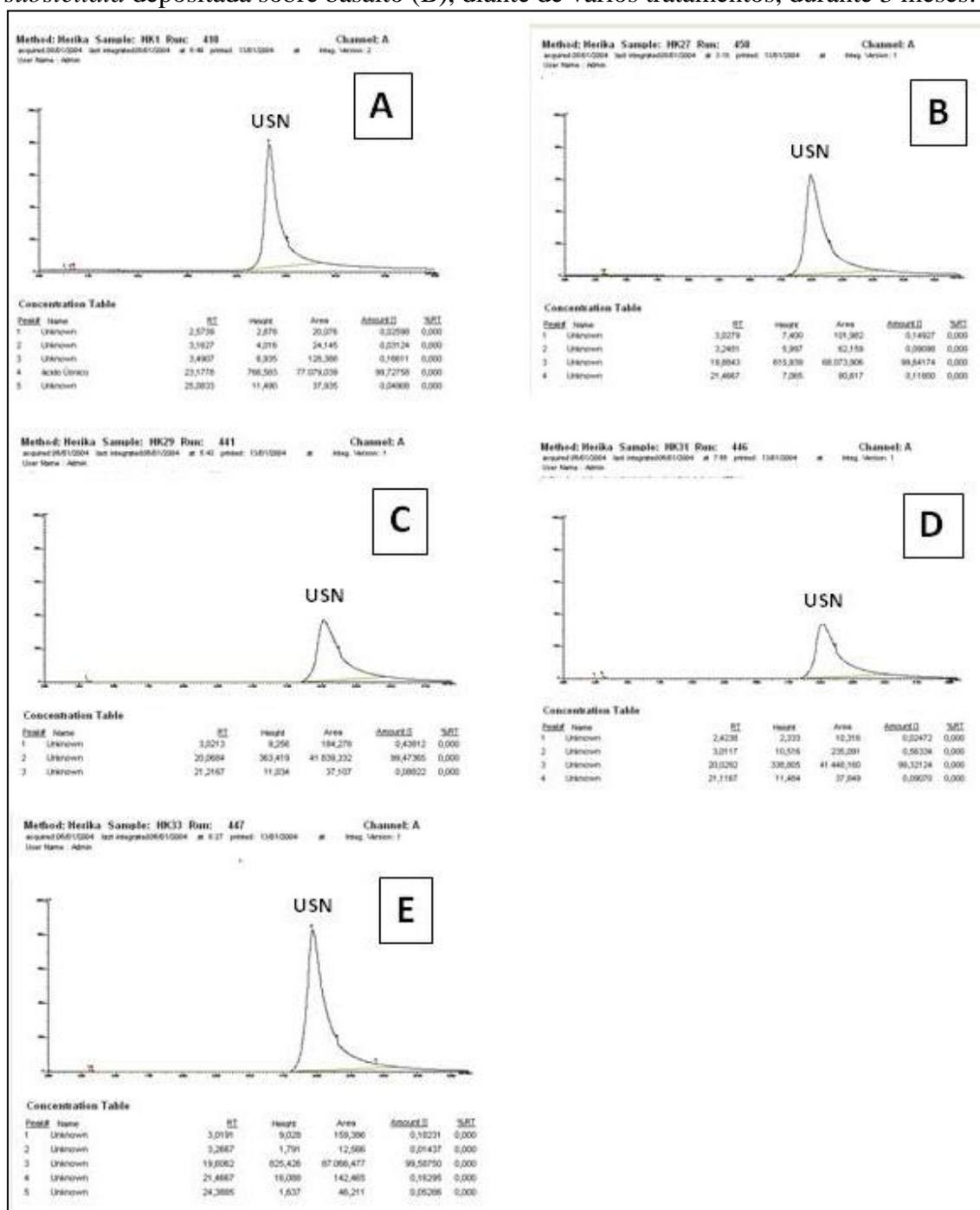
A 7. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre basalto (B), diante de vários tratamentos, durante 24 horas



Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

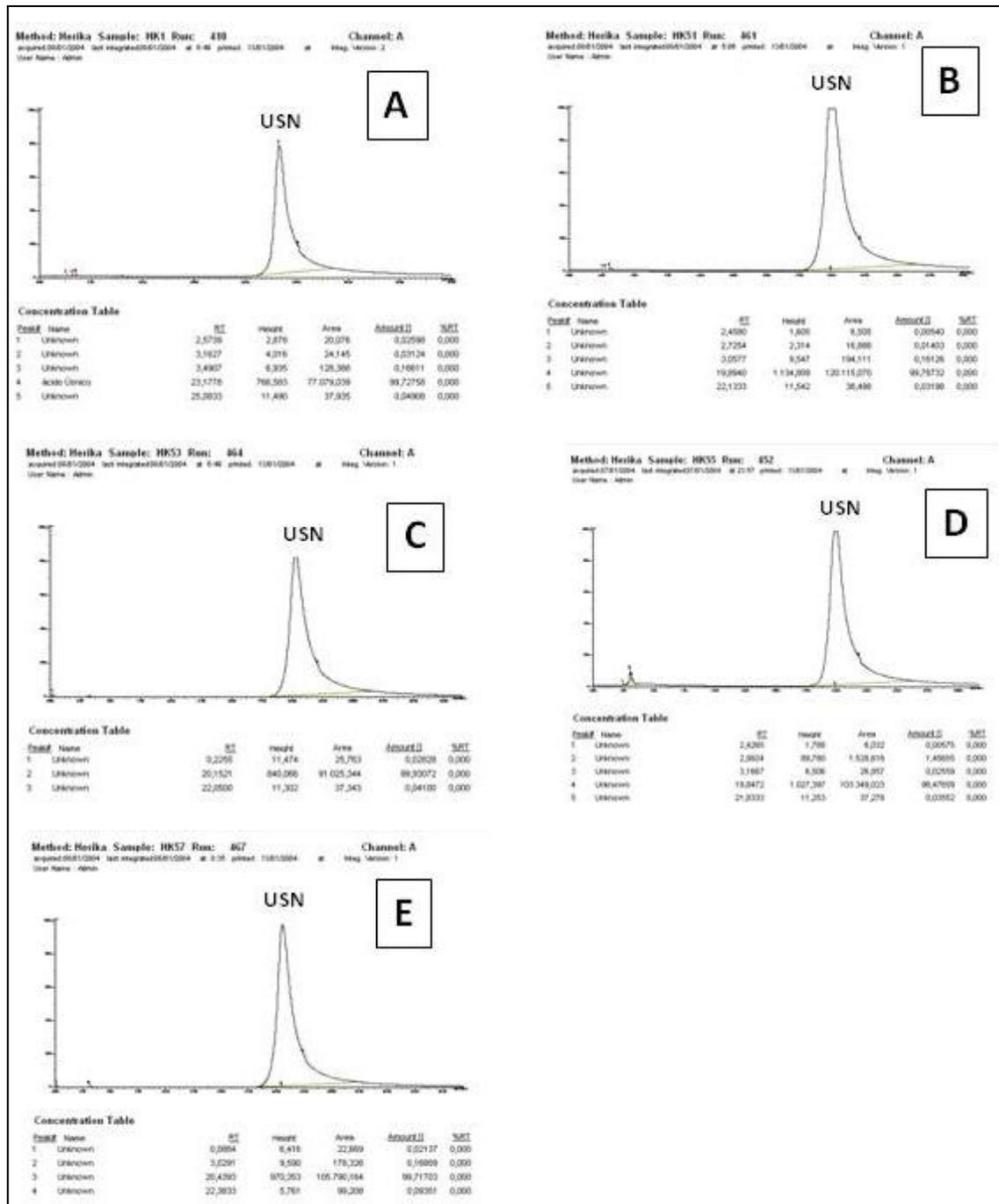
A 8. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre basalto (B), diante de vários tratamentos, durante 3 meses.



Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

A 9. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência de extrato orgânico de *Cladonia substellata* depositada sobre basalto (B), diante de vários tratamentos, durante 6 meses.



Legenda: A- líquen controle de campo (tempo zero); B- líquen controle de laboratório; C- ureia 1%; D- ureia 0,1%; E- ureia 0,01%.

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

ANEXO B- DADOS DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

B 1. Identificação de ácido úsnico de *Cladonia substellata* incubada com granito de Sirinhaém sob tratamento com e sem ureia.

TEMPO	AMOSTRAS LIQUÊNICAS	TR (min)	ÁREA (mV)	SUBSTÂNCIA IDENTIFICADA
Zero	Líquen Controle de campo	23,17	77.079,039	USN
24 horas	Líquen Controle de laboratório	20,08	55.758,148	USN
	Líquen + ureia 1%	19,77	85.608,422	USN
	Líquen + ureia 0,1%	19,45	70.808,594	USN
	Líquen + ureia 0,01%	19,35	69.430,664	USN
3 meses	Líquen Controle de laboratório	19,96	73.517,531	USN
	Líquen + ureia 1%	20,02	74.739,438	USN
	Líquen + ureia 0,1%	22,57	106.199,680	USN
	Líquen + ureia 0,01%	20,05	47.751,852	USN
6 meses	Líquen Controle de laboratório	19,58	66.391,414	USN
	Líquen + ureia 1%	20,40	95.260,242	USN
	Líquen + ureia 0,1%	20,05	45.900,027	USN
	Líquen + ureia 0,01%	20,81	27.969,090	USN

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

B 2. Identificação de ácido úsnico de *Cladonia substellata* incubada com granito do Cabo sob tratamento com e sem ureia.

TEMPO	AMOSTRAS LIQUÊNICAS	TR (min)	ÁREA (mV)	SUBSTÂNCIA IDENTIFICADA
Zero	Líquen Controle de campo	23,17	77.079,039	USN
24 horas	Líquen Controle de laboratório	19,58	50.666,328	USN
	Líquen + ureia 1%	19,83	92.900,180	USN
	Líquen + ureia 0,1%	20,02	59.375,578	USN
	Líquen + ureia 0,01%	20,04	45.063,219	USN
3 meses	Líquen Controle de laboratório	22,25	72.829,070	USN
	Líquen + ureia 1%	20,00	84.520,242	USN
	Líquen + ureia 0,1%	20,07	71.741,234	USN
	Líquen + ureia 0,01%	22,61	43.676,027	USN
6 meses	Líquen Controle de laboratório	19,96	76.559,820	USN
	Líquen + ureia 1%	20,55	51.324,484	USN
	Líquen + ureia 0,1%	19,89	81.610,570	USN
	Líquen + ureia 0,01%	20,69	79.741,344	USN

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

B 3. Identificação de ácido úsnico de *Cladonia substellata* incubada com basalto sob tratamento com e sem ureia.

TEMPO	AMOSTRAS LIQUÊNICAS	TR (min)	ÁREA (mV)	SUBSTÂNCIA IDENTIFICADA
Zero	Líquen Controle de campo	23,17	77.079,039	USN
24 horas	Líquen Controle de laboratório	19,58	50.666,328	USN
	Líquen + ureia 1%	19,83	92.900,180	USN
	Líquen + ureia 0,1%	20,02	59.375,578	USN
	Líquen + ureia 0,01%	20,04	45.063,219	USN
3 meses	Líquen Controle de laboratório	22,25	72.829,070	USN
	Líquen + ureia 1%	20,00	84.520,242	USN
	Líquen + ureia 0,1%	20,07	71.741,234	USN
	Líquen + ureia 0,01%	22,61	43.676,027	USN
6 meses	Líquen Controle de laboratório	19,96	76.559,820	USN
	Líquen + ureia 1%	20,55	51.324,484	USN
	Líquen + ureia 0,1%	19,89	81.610,570	USN
	Líquen + ureia 0,01%	20,69	79.741,344	USN

Elaboração: Herika Barbosa, 2014.

ANEXO C- DADOS DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA (ICP/AES)

C 1. Quantificação de íons de granito de Sirinhaém, granito do Cabo de basalto



LABORATÓRIO DE ANÁLISES *Serviço de Espectroscopia de Emissão Atômica*

Operador: Carla Rodrigues / Lab. Análises
REQUIMTE

Submetido por: Herika Silva / UFPE
Herika Silva / UFPE

Responsável: Req. Interna: 14-I055

Data Análise: 21/02/14

Local de realização: Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa – Portugal

Amostras	Al (mg/l)	Ca (mg/l)	Fe (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Mn (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)	Si (mg/l)	Ti (mg/l)
GS42AOX_24h	0,24	7,985	0,500	0,639	3,407		0,969	0,127	0,869	
GS42USN_24h	1,32	15,58	1,869	3,445	6,478	0,043	3,841	0,331	2,606	0,097
GS28AOX_24h	0,38	7,459	2,026	0,818	2,737	0,022	0,967	0,316	1,607	
GS28USN_24h	1,20	20,48	3,222	2,150	11,29	0,072	2,350	0,548	1,767	0,112
GC42AOX_24h	0,45	27,79	1,192	2,860	12,41	0,059	7,048	1,555	1,701	0,050
GC42USN_24h	1,75	47,30	2,726	6,325	18,88	0,101	11,83	1,299	4,887	0,118
GC28AOX_24h	0,28	9,506	0,812	0,693	3,372	0,028	1,736	0,494	2,005	0,039
GC28USN_24h	0,57	12,09	0,730	1,992	4,851	0,030	5,151	0,652	2,640	0,032
B42AOX_24h	0,33	12,15	0,397	1,028	5,094	0,026	1,976	0,772	0,890	0,053
B42USN_24h	0,53	30,36	7,117	1,721	11,92	0,076	4,365	0,979	1,386	0,068
B28AOX_24h	0,62	12,30	0,448	0,776	4,396	0,038	1,599	0,880	1,185	
B28USN_24h	1,12	34,05	4,108	1,895	9,105	0,066	7,092	0,834	2,807	0,066
GS42AOX_30d	0,69	33,66	2,042	1,802	8,671	0,047	4,132	0,942	1,112	0,078
GS42USN_30d	0,39	32,00	0,226	0,912	6,960	0,028	4,130	0,768	1,358	
GS28AOX_30d	0,07	16,98	0,287	0,569	7,924	0,021	1,208	0,451	0,943	
GS28USN_30d	0,47	31,17	1,104	8,806	8,986	0,049	6,906	0,150	2,661	
GC42AOX_30d	0,09	23,60	0,246	1,441	5,012	0,011	4,158		0,957	0,031
GC42USN_30d	3,13	42,2	0,690	0,345	8,475	0,109	0,927	0,782	1,464	0,035

GC28AOX_30d		26,27	0,138	0,913	4,750		3,160		0,862	0,041
GC28USN_30d		9,727	0,176	0,763	3,666		0,472	0,416	0,804	
B42AOX_30d		18,13	0,125	0,708	4,843		3,158		0,910	0,031
B42USN_30d	0,33	19,33	0,418	0,505	8,385	0,018	0,514	0,129	1,012	0,045
B28AOX_30d	0,56	26,83	1,287	7,329	11,69	0,078	8,588	0,174	20,84	0,035
B28USN_30d		7,427	0,185	0,396	3,304		0,404		1,081	0,050
GS28AOX_90d	0,08	27,03	0,267	1,990	5,266	0,014	3,779		0,975	
GS28USN_90d	0,35	14,07	0,441	0,787	9,097	0,039	0,688		1,388	
GC28AOX_90d		31,95	0,283	0,901	4,915	0,013	4,334		1,108	
GC28USN_90d		44,87	0,339	0,846	11,15	0,022	4,973		1,230	
B28AOX_90d		12,65	0,124	0,475	5,831	0,015	5,652	0,163	14,325	0,04
B28USN_90d		16,58	0,326	0,490	7,062	0,017	0,372	0,097	0,933	

Legenda: GS- granito de Sirinhaém; GC- granito do Cabo; B- basalto; USN- ácido úsnico; AOX- ácido oxálico; h- horas; d- dias.

Observações: Células em branco representam elementos não detectados, inferiores ao limite de detecção.

Limites de detecção: Al- 30µg/l; Ca- 10 µg/l; Fe- 2 µg/l; K-200 µg/l; Mg-0,1 µg/l; Mn-3 µg/l; Na-5 µg/l; P-30 µg/l; Si-12 µg/l; Ti-20 µg/l.

Elaboração: Carla Rodrigues com adaptações de Herika Barbosa, 2014.