



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA- FAOC

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**METAIS E FITOQUELATINAS EM MANGUE E
SAMAMBAIA EM AREA ATINGIDA POR REJEITO DE
SIDERURGIA NA BAÍA DE SEPETIBA, SUDESTE DO
BRASIL.**

Trabalho apresentado por:

INGRID TAVARES COSTA

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter

BELÉM – PARÁ

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA- FAOC

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**METAIS E FITOQUELATINAS EM MANGUE E
SAMAMBAIA EM AREA ATINGIDA POR REJEITO DE
SIDERURGIA NA BAÍA DE SEPETIBA, SUDESTE DO
BRASIL.**

Trabalho apresentado por:

INGRID TAVARES COSTA

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter (UFPA)

BELÉM – PARÁ

2022

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**

**Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)**

C837m Costa, Ingrid Tavares.

Metais e fitoquelatinas em mangue e samambaia em area atingida por rejeito de siderurgia na baía de Sepetiba, Sudeste do Brasil. / Ingrid Tavares Costa. — 2022.

x, 32 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Oceanografia, Belém, 2022.

1. Oceanografia química. 2. Efluente. 3. Metais traço. 4. Fitoquelatina. 5. Baía de Sepetiba. I. Título.

CDD 551.466



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA- FAOC

**METAIS E FITOQUELATINAS EM MANGUE E
SAMAMBAIA EM AREA ATINGIDA POR REJEITO DE
SIDERURGIA NA BAÍA DE SEPETIBA, SUDESTE DO
BRASIL.**

Trabalho apresentado por:

INGRID TAVARES COSTA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Bacharel em Oceanografia e Linha de
Pesquisa em Oceanografia Química**

Data de aprovação: 08/02/2022

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
gov.br VINICIUS TAVARES KUTTER
Data: 08/02/2022 15:50:54-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter (Orientador-UFPA)

Lilian Lund Amado
Prof.^a Dr.^a Lílian Lund Amado
Instituto de Ciências Biológicas
Universidade Federal do Pará-UFPA
SIAPE: 1649237

Prof.^a Dr.^a Lílian Lund Amado (Membro-UFPA)

EMMANOEL VIEIRA DA SILVA FILHO Assinado de forma digital por EMMANOEL
VIEIRA DA SILVA FILHO
emmanoelvieirasilvafilho@id.uff.br:3 emmanoelvieirasilvafilho@id.uff.br:36602663
6602663704 704
Dados: 2022.02.08 16:08:50 -03'00'

Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho (Membro-UFF)

AGRADECIMENTOS

Agradeço prioritariamente a Deus e aos meus orixás, por ter me dado forças para enfrentar cada obstáculo e por todas as vitórias conquistadas até o momento presente.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter, pela orientação, confiança, dedicação, paciência, incentivo e por ter contribuído grandemente com meu processo de aprendizagem.

A Dra. Maria Montes-Bayon e ao Alfredo Sanz-Medel da Universidade de Oviedo na Espanha, pela realização das análises de fitoquelatinas.

A minha mãe Adriana Tavares, por ser amor, acolhimento, amiga, inspiração, força, e principalmente por me encorajar a viver e sempre apoiar meus sonhos.

A minha irmã Yasmim Suellen, pela irmandade, pelo afeto, companheirismo e por todo crescimento lado a lado, mesmo que com uns puxões de orelha.

Ao meu pai Luis Barros e a minha madrastra Rosangela Tavares, por todo amor, simplicidade, diálogos, abraços, risos, por sempre segurar minha mão e dizer que dias melhores virão.

A minha família materna - Vó Auxiliadora, Vô Almir, Tia Renata, Madrinha Luciana, Tio Renato e a todos os membros da família Vaz - por ser alicerce, alegria, o verdadeiro significado de “ninguém solta a mão de ninguém”, principalmente por ser família e me ajudar em um momento muito difícil ao enfrentar um câncer.

Ao anjo que encontrei no curso Luana Moraes, a qual se tornou melhor amiga, que está comigo nos altos e baixos da vida. Obrigada por ser conselhos, ouvidos, colo, braços e abraços (nem tanto). Agradeço também aos seus familiares - Tia Leila, Tio Adilson, Vó Maria - que se tornaram família quando me acolheram em sua casa por mais de um ano e até hoje.

Ao grupo dos Primos Mateus Tavares, Maria Eduarda, Rodrigo Tavares, Miliaine Teixeira, os quais se fazem presente desde a infância, sendo a melhor união que a pandemia fortemente gerou, mesmo que distante.

Ao meu melhor amigo João Paulo, por ter se tornado uma das pessoas mais importantes da minha vida. Obrigada por ser essa conexão indescritível, principalmente pelos conselhos, trocas e momentos únicos vividos até aqui.

Aos amigos do grupo dos guerreiros Lara Jaqueline, Jackson Barros, sendo a união mais inesperada. Obrigada pela parceria sem medir esforços para finalização do curso.

Ao meu amigo Ruann Magno, que chegou ontem e já sentou na janela, por segurar minha mão ao atravessar a rua e o turbilhão de pensamentos presentes em minha mente.

Aos grandes amigos que fiz ao longo da graduação Leonardo Rodrigues, Tamires Erla, Rayane Menezes, Alina Criane, Matheus Santiago, Allyson Antunes, Paulo Maurity, Suzana Souza, Felipe Ari, Otávio Magalhães, Leo Louzardo, João Mescouto, Kewym Santos, Henrique Bentivi e a todos que não foram mencionados, mas são importantes tanto quanto.

Aos amigos de trabalho Tia Kaká Kids, Erlon, Sue, Jhemilly, pela amizade e loucuras divididas na vida e no trabalho. Agradeço também a Nath (filha da Kaká), por me enxergar como irmã.

Aos membros do Laboratório de Oceanografia Biológica (LOB), pela amizade e trocas de conhecimentos na vida acadêmica.

Aos membros do Laboratório de Oceanografia Química (LOQ), pela contribuição de conhecimentos durante a pandemia.

A Faculdade de Oceanografia (FAOC) e ao Instituto de Geociências (IG), pelo suporte ao longo do curso.

Aos docentes que ficaram marcados em minha vida, Prof. Dr. Sury Monteiro, Prof. Dr. Renan Peixoto, Prof. Dr. Solana Boschilia, Prof. Dr. Cristiane Ferreira, Prof. Silvia Kawakami e a todos os professores da faculdade de oceanografia, aos quais agregaram conhecimentos de grande valia para meu desenvolvimento profissional.

Agradeço em especial ao Prof. Dr. Marcelo Petracco, que se tornou um pai durante toda graduação, palavra alguma seria capaz de expressar minha eterna gratidão. Obrigada por ter acreditado em mim desde o início, pela amizade e confiança no desenvolvimento de projetos, pelos conselhos, incentivos e apoios financeiros quando faltava o da passagem. Obrigada por tanto! Pra sempre “filha do Petracco”.

Aos funcionários da Biblioteca do Instituto de Geociências (IG), pelo trabalho de orientação com as Normas dos Programas aos alunos.

A todos que contribuíram de maneira direta e/ou indiretamente para a elaboração e conclusão deste trabalho.

Para acompanhar o mundo de 2050, você precisará apenas inventar novas ideias e produtos, mas, acima de tudo, se reinventar continuamente.

(Yuval Harari)

RESUMO

As florestas de mangue são características de zonas costeiras tropicais e subtropicais, as quais estão sujeitas a distúrbios antrópicos, atuando como bioacumulador de metais traços, retirando do solo elementos minerais indispensáveis para o seu desenvolvimento. Estes metais após absorção pelas raízes podem resultar em efeitos toxicológicos, o que ativa mecanismos de desintoxicação na planta, como a produção de fitoquelatinas, as quais são uma família de peptídeos complexantes de metal. Portanto, objetiva-se avaliar o impacto da contaminação por metais na vegetação de mangue em uma antiga área de rejeito de siderurgia, localizada no Saco do Engenho, Baía de Sepetiba, RJ. Foram coletadas amostras de raízes, caule e folha da samambaia *Nephtrolepis biserrata* ao lado da pilha de rejeitos, enquanto da espécie de mangue *Rhizophora mangle* foram coletados flores, folhas e ramos no Saco do Engenho (6 pontos) e canal paralelo (4 pontos). Os extratos de metais obtidos foram utilizados para determinação do teor total dos elementos por ICP-MS e para determinação de fitoquelatinas foi realizada por SEC-HPLC-ICP-MS. A maior concentração de As ($34,81 \text{ mg kg}^{-1}$) foi detectado em folhas da amostra de samambaia, isto pode ser atribuído à capacidade de acumular e tolerar As em sua biomassa. Enquanto Zn atingiu $287,91 \text{ mg kg}^{-1}$ em raiz, e Cd que não ultrapassou 3 mg kg^{-1} nos compartimentos da planta. As maiores concentrações de As em vegetação de mangue foram reportadas apenas em flores ($6,1 \text{ mg kg}^{-1}$) no S. Engenho (ponto 6), permanecendo $<1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ao logo dos pontos amostrais. Em relação ao Zn, pode-se observar que os teores permaneceram altos, com tendência crescente à maior acumulação em ramos e folhas. Por outro lado, o canal apresentou padrões opostos nas concentrações de Zn, sendo altos teores em folhas ($58,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e flores ($52,9 \text{ mg kg}^{-1}$). As concentrações reportadas pelo presente trabalho permitem inferir que metais traços presentes no Saco do engenho tendem a maior teor na área mais interna próxima ao pátio da antiga Cia Mercantil Ingá, diluindo-se para a foz. No canal as maiores concentrações de Fe e Mn estando relacionadas a influência de drenagem do terminal de minério e carvão do porto. Na espécie de samambaia as análises de biomoléculas demonstram a existência de 2 espécies químicas de As na estrutura da planta, enquanto para o mangue foram encontradas 3 espécies químicas nas folhas e 2 nas flores e galhos. Logo, faz-se necessário a realização de novos estudos para identificar as espécies químicas de As no mangue do Saco do Engenho.

Palavras-chave: oceanografia química; efluente; metais traço; fitoquelatina; Baía de Sepetiba.

ABSTRACT

Mangrove forests are characteristic of tropical and subtropical coastal areas, which are subject to anthropic disturbances, acting as a bioaccumulator of trace metals, removing essential mineral elements from the soil for their development. These metals after absorption by the roots can result in toxicological effects, which activate detoxification mechanisms in the plant, such as the production of phytochelatin, which are a family of metal-complexing peptides, which are part of the phytoremediation technique. Therefore, the objective is to evaluate the impact of metal contamination on mangrove vegetation in an old steelworks tailings area, located in Saco do Engenho, Baía de Sepetiba, RJ. Root, stem and leaf samples were collected from the fern *Nephrolepis biserrata* beside the tailings pile, while flowers, leaves and branches were collected from the mangrove species *Rhizophora mangle* in Saco do Engenho (6 points) and parallel channel (4 points). The obtained metal extracts were used to determine the total content of the elements by ICP-MS and for phytochelatin determination it was performed by SEC-HPLC-ICP-MS. The highest concentration of As (34.81 mg kg^{-1}) was detected in leaves of the fern sample, which can be attributed to the ability to accumulate and tolerate As in its biomass. While Zn reached $287.91 \text{ mg kg}^{-1}$ in root, and Cd that did not exceed 3 mg kg^{-1} in the plant compartments. The highest concentrations of As in mangrove vegetation were reported only in flowers (6.1 mg kg^{-1}) in S. Engenho 6, remaining $<1.3 \text{ mg kg}^{-1}$ along the sampling points. In relation to Zn, it can be observed that the levels remained high, with an increasing tendency towards greater accumulation in branches and leaves. On the other hand, the channel showed opposite patterns in Zn concentrations, with high levels in leaves (58.8 mg kg^{-1}) and flowers (52.9 mg kg^{-1}). The concentrations reported by the present work allow us to infer that trace metals present in Saco do engenho tend to have a higher content in the innermost area close to the courtyard of the former Cia Mercantil Ingá, diluting towards the mouth. In the channel, the highest concentrations of Fe and Mn are related to the influence of drainage from the ore and coal terminal. In the fern species, the biomolecule analyzes show the existence of 2 chemical species of As in the plant structure, while for the mangrove 3 chemical species were found in the leaves and 2 in the flowers and branches. Therefore, it is necessary to carry out further studies to identify the chemical species of As in the Saco do Engenho mangrove.

Keywords: chemical oceanography; effluent; trace metals; phytochelatin; Sepetiba bay.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Distribuições de manguezais do mundo - 2000. Fonte: (Giri <i>et al.</i> 2011).....	2
Figura 2- Manguezal brasileiro extraído de imagens de satélite. Fonte: (Magris & Barreto 2010).	2
Figura 3- Fórmula estrutural da unidade básica das fitoquelatinas. Fonte: (Melendez <i>et al.</i> 2012).	5
Figura 4- Distribuição dos pontos amostrais ao longo do Saco do engenho e do Canal próximo.	12
Figura 5- Concentração de metais em samambaia <i>Nephrolepis biserrata</i>	15
Figura 6- Concentração de metais em mangue <i>Rhizophora sp.</i>	17
Figura 7- Cromatogramas de samambaia obtidos em SEC-UV-Vis-ICP-MS (Coluna superdex peptide).....	20
Figura 8- Cromatogramas de mangue obtidos em SEC-UV-Vis-ICP-MS (Coluna superdex peptide).....	22

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPIGRAFE	vii
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO GERAL	7
2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	7
3 MATERIAIS DE MÉTODOS	8
3.1 ÁREA DE ESTUDO	8
3.2 AMOSTRAGEM.....	12
3.3 ANÁLISE DE METAIS	12
3.4 ANÁLISE DE FITOQUELATINAS.....	13
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
4.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS TOTAIS.....	14
4.2 DISTRIBUIÇÃO DE FITOQUELATINAS	19
5 CONCLUSÃO	23
<u>REFERÊNCIAS</u>	24

1 INTRODUÇÃO

As florestas de mangue são ecossistemas característicos de zonas úmidas costeiras tropicais e subtropicais (Peters *et al.* 1997, Spalding & Parrett 2019), que se adaptaram à ambientes inundados de substrato lamacento com pouco oxigênio (anóxico), sujeito as condições ambientais altamente diversificadas, sob fortes gradientes físico-químicos (Alongi 2008). Este ecossistema costeiro com alta produtividade possui grande importância no chamado “blue carbon” que é a captura de carbono pelos ecossistemas estuarinos e marinhos (Tam & Wong 1996, Nagelkerken *et al.* 2008). Por outro lado, as samambaias *Nephrolepis biserrata* é uma espécie com distribuição biogeográfica global e ocorre em todo o Brasil. Esta espécie de samambaia é bastante empregada em jardinagem (Hennequin *et al.* 2010) e está bastante presente no ecótono floresta ombrófila densa (Mata Atlântica) e floresta de mangue.

O manguezal serve de habitat, berçário, fonte de alimento para o desenvolvimento de organismos residentes e migratórios de espécies terrestres, límnicas, estuarinas e marinhas, além de proteção a linha de costa de processos erosivos (Gedan *et al.* 2010, Chaudhuri *et al.* 2019, Rizal *et al.* 2018). Possui importante valor ecológico e econômico devido sua localização em áreas litorâneas, onde atuam como fonte de subsistência humana (Kelleway *et al.* 2017, Tue *et al.* 2018, Matos *et al.* 2020) e vias facilitadas de acesso para indústrias e portos.

As florestas de mangue se distribuem do paralelo 30° N até 30°S (figura 1), abrangendo mais de 118 países com uma área total de 137.760 km² para o ano 2000 (Giri *et al.* 2011). Os mapas anuais de extensão de mangue da Global Mangrove Watch (GMW) fornecem dados históricos, os quais registraram uma perda líquida de 6.065 km² de 1996-2016 (Spalding & Leal 2021). Esta perda global de manguezais pode ser atribuída em grande parte ao crescimento e desenvolvimento da população humana em zonas costeiras.

No Brasil uma vasta extensão do litoral é coberta por manguezais desde a costa do Amapá até Santa Catarina (figura 2), representando 7% do total da cobertura global de manguezais (Giri *et al.* 2011). Na região Sul e sudeste do Brasil, devido a presença de grandes centros urbanos e industriais ao longo das últimas décadas esta vegetação foi massivamente suprimida com uma redução de 30% (Ferreira & Lacerda 2016, Diniz *et al.* 2019).

Parte desta supressão ocorreu no Saco do Engenho - RJ com a instalação da Companhia Mercantil e industrial Ingá em 1962, a qual se tornou a maior produtora de Zn e Cd

representando cerca de 30% do mercado brasileiro. No entanto, surgiram diversas denúncias referentes ao descarte inadequado de resíduos da empresa na área de mangue próximo, com isso, a Mercantil Ingá passou a despejar rejeitos em um pátio a céu aberto. Em 1996 e 2003 o dique de contenção da pilha de rejeitos rompeu, afetando diretamente o manguezal na Baía de Sepetiba. Mesmo com o encapsulamento de toda a pilha de rejeito (abandonado pela Cia Ingá, após decretar falência em 1998), através do projeto desenvolvido pela Usiminas (Siderúrgica de Minas Gerais), o saco do engenho se tornou o principal “hot spot” de contaminação por metais remanescente das atividades da Ingá Mercantil.

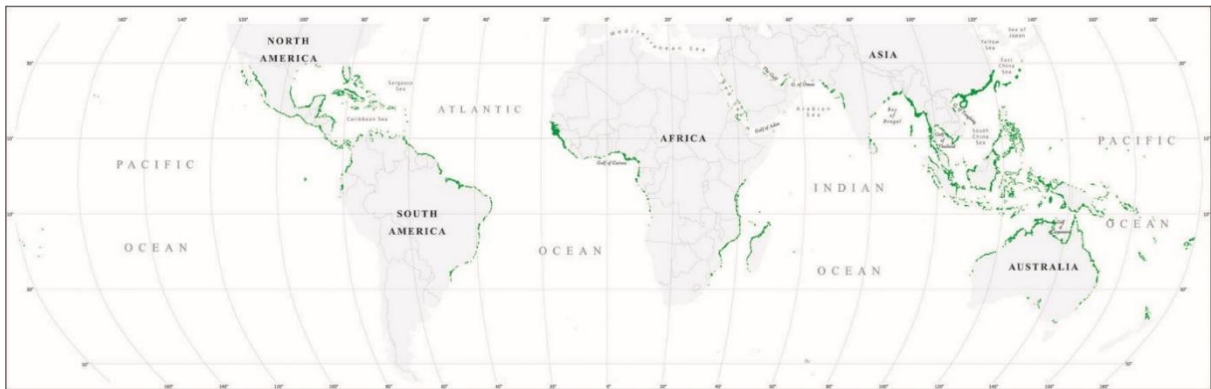


Figura 1- Distribuições de manguezais do mundo - 2000. Fonte: (Giri *et al.* 2011).

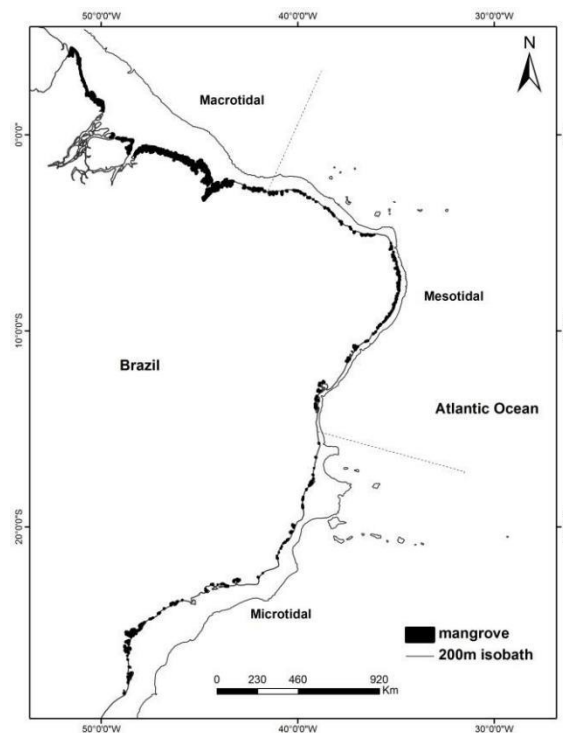


Figura 2- Manguezal brasileiro extraído de imagens de satélite. Fonte: (Magris & Barreto 2010).

Apesar de sua importância, as ações humanas estão causando a lenta extinção da fauna e flora (Ives & Cardinale 2004, Worthington & Spalding 2018) do ecossistema dos manguezais, que está regularmente sujeito a contaminação por metais partindo de fontes antrópicas através de efluentes industriais, estações de tratamento de esgoto, escoamento agrícola, urbano, mineração (Lee 1999, MacFarlane *et al.* 2007, Huang & Wang 2009, Guo *et al.* 2020), galvanoplastia e metalúrgica (Rodrigues *et al.* 2020), deteriorando a qualidade da água, sedimento e do solo.

Para o ambiente marinho o sedimento é o principal reservatório de poluentes metálicos e orgânicos persistentes, isso se deve a capacidade de adsorver metais tóxicos transportados pela água (Wolf & Rashid 2008, Rigaud *et al.* 2013, Bantan *et al.* 2020), elevando sua concentração que frequentemente superam as águas sobrejacentes. Estas elevadas concentrações de determinadas espécies químicas de metais podem tornar-se tóxicas quando absorvidos pelos organismos (Ferreira & Moreira 2015, Lu *et al.* 2014, Pan & Wang 2012, Truchet *et al.* 2020).

Os metais podem ser subdivididos em elementos essenciais: também denominados “micronutrientes” como Zn, Fe, Cu, Mn, Ni e Co necessários para o crescimento da planta e, elementos não essenciais: os quais não possuem funções biológicas (Cd, As, Pb e Hg), no entanto, podem ser absorvidos pela vegetação (Marschner 1995, Kabata-Pendias 2010).

A concentração dos metais em sedimentos marinhos e estuarinos está diretamente relacionada aos processos físico-químicos de retenção (Matos *et al.* 2001, Alleoni *et al.* 2005). Estes mecanismos de retenção podem ser por complexação em matéria orgânica, sulfetos e formação de oxi-hidroxidos; permitindo a mobilidade dos metais na forma particulada e dissolvida. Consequentemente, quando adsorvidos ou complexados sofrem deposição para os sedimentos, uma vez depositados, podem ser preservados na medida que são soterrados por novas camadas de sedimento.

Apesar de expostos a sedimentos contaminados com metais, os manguezais são altamente tolerantes aos mesmos. A baixa biodisponibilidade de metais traço em sedimentos para manguezais é devido à rápida precipitação de sulfetos de metal estáveis sob condições anóxicas, a formação de placas de ferro nas superfícies das raízes e mecanismos fisiológicos internos operando predominantemente na raiz, capaz de limitar a translocação para partes aéreas (Lacerda 1997, MacFarlane & Burchett 2001, Pinheiro *et al.* 2012, Usman *et al.* 2020). Neste

contexto, os manguezais desempenham um papel vital nas modificações biogeoquímicas de metais em regiões costeiras, o que contribui na prevenção da dispersão de poluentes antropogênicos em ecossistemas aquáticos, protegendo, portanto, estes ambientes da contaminação (Yang *et al.* 2008).

A exposição excessiva a elevadas concentrações de metais pode levar a distúrbios fisiológicos e eventual morte da vegetação, devido à bioacumulação nos tecidos (Nualla-ong *et al.* 2020). Cheng *et al.* (2010) revelou que o Zn diminuiu significativamente as barreiras à perda radial de oxigênio em três espécies de mangue (*Aegiceras corniculatum*, *Bruguiera gymnorrhiza* e *Rhizophora stylosa*), inibindo assim o crescimento das mudas devido a alteração na estrutura anatômica da raiz, como o espessamento do córtex e o aumento da lignificação na exoderme e endoderme. Victório *et al.* (2020) detectou a presença de Al, Mn, Sr e Zn em folhas de *Avicennia schaueriana*, culminando na redução da área foliar, afetando diretamente o processo fotossintético e reduzindo a cera epicuticular. Além disso, a necrose foliar pode ser observada em algumas espécies, sendo induzida, com a hiperacumulação de metais (Campos *et al.* 2018).

A contaminação de sedimentos de mangue tem efeito cascata na ciclagem de nutrientes de todo o ecossistema. Estudos indicam que manguezais contaminados por metais e hidrocarbonetos possuem uma maior produção de compostos fenólicos e taninos (Yan *et al.* 2017, Jiang *et al.* 2017, Numbere & Camilo 2016, Lacerda *et al.* 1986). Como consequência desta alteração na composição química da folha do mangue a ciclagem e fracionamento isotópico de carbono e nitrogênio é alterado, uma vez que, os herbívoros, como por exemplo, caranguejos tem maior dificuldade na digestão das folhas (Nordhaus & Wolff 2007).

As raízes das plantas agem como reatores químicos, absorvendo e imobilizando elementos essenciais e não essenciais (Silva *et al.* 2006, Thanh-Nho *et al.* 2018). Excessivamente, estes minerais desencadeiam um estresse metálico que é um fator limitante no funcionamento biológico da mesma quando absorvidos, ativando o sistema de defesa antioxidante que pode induzir efeitos tóxicos a nível celular por meio da alteração da permeabilidade na membrana e a inibição de enzimas e/ou proteínas (Gonzalez-Mendonza *et al.* 2007). Tendo como respostas negativas as mudanças bioquímicas, fisiológicas, morfológicas e anatômicas, afetando o crescimento e a produtividade da planta (Gomes *et al.* 2011).

Tais efeitos, podem estar ligados aos danos oxidativos pela superprodução de espécies reativas de oxigênio (ERO), causada pela presença de metais (Huang *et al.* 2010, Asaeda & Barnuevo 2019). Resultando no estresse oxidativo, que é definido pelo desequilíbrio entre o nível de pró-oxidantes e antioxidantes, ou seja, está associado à perda de elétrons que causam danos aos compostos celulares (Demidchik 2015). Para lidar com a formação de ERO e o estresse oxidativo, a vegetação desenvolve mecanismos para evitar ou aliviar os efeitos do estresse (Souza *et al.* 2018).

O organismo vegetal é capaz de induzir a produção de quelantes complexantes à metais, como fitoquelatinas, na tentativa de evitar efeitos toxicológicos nos tecidos vegetais. Com isso, o complexado é assimilado à estrutura da planta e então, concentrado, possibilitando extração a níveis elevados de elementos do solo. As fitoquelatinas (figura 3) são uma família de peptídeos complexantes de metal para assim, sequestra-lo (Hall 2002). Possui baixa massa molecular (2 a 10 kDA), ricos em cisteína, que tem uma estrutura geral (γ -glutamil-cisteína)n-glicina (onde $n = 2-11$) e são sintetizados por enzimas de glutathione (GSH) pelo gene da fitoquelatina sintase (PCs) (Garg & Kaur 2012).

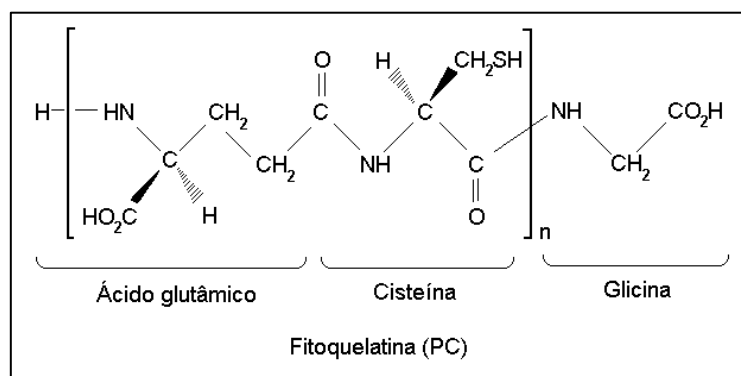


Figura 3 - Fórmula estrutural da unidade básica das fitoquelatinas. Fonte: (Melendez *et al.* 2012).

Gawel & Hemond (2004) propõe o uso destes biomarcadores para o monitoramento de aquíferos superficiais, indicando uma excelente resposta em relação a qualidade da água subterrânea e com custos mais baratos que análises hidroquímicas tradicionais. Nesse contexto, aumenta o interesse no conhecimento do comportamento de biomoléculas complexantes de metais tanto para monitoramento quanto, na utilização da técnica de fitorremediação (do grego phyton = planta). Nesse âmbito, as espécies de mangue são únicas por estarem adaptadas a viver em um ambiente de grande gradiente físico-químico entre o continente e o mar. Com isto, exibiram diversas mudanças nas últimas décadas devido à pressão antrópica em regiões costeiras, ocasionando na perda de manguezais e impactos diretos à teia trófica, sendo necessário

o conhecimento do efeito de metais tóxicos nesta vegetação, à fim de propor medidas de gerenciamento deste ecossistema. Assim, compreender a dinâmica é fundamental para o manejo e conservação do ecossistema de manguezal, na busca de métodos eficazes para remoção de poluentes danosos a biodiversidade.

2 OBJETIVO GERAL

Analisar peptídeos semelhantes a fitoquelatinas como marcadores de exposição a contaminação por metais.

2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Determinar o teor total de metais (Fe, Mn, Cr, Cu, Zn, Ni, Cd, As, Pb) em diferentes partes da planta (folhas, raízes, flores e caule);
- ✓ Determinar a concentração de biomoléculas (tipo fitoquelatinas) associadas ao arsênio em diferentes partes da planta (folhas, raízes, flores e caule).

3 MATERIAIS DE MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Sepetiba está localizada cerca de 60 km ao sul da cidade do Rio de Janeiro. A Baía é um corpo d'água costeiro semifechado característico de uma laguna, separada do oceano atlântico por uma barra arenosa (Restinga de Marambaia) com grande fluxo de águas através de um canal largo e profundo, limitado pela Ilha Grande e Ilha de Marambaia. Sua área total é de aproximadamente 447 km², com profundidade média de 6 m, amplitude de maré inferior a 2 m (micro maré), e devido ao alto fluxo de água na Baía o tempo de residência da massa d'água é cerca de 4 dias e meio (Paraquetti *et al.* 2004, Kjerfve *et al.* 2021).

Devido sua localização na América do Sul, a região apresenta clima tropical quente-úmido, e dependendo da localização ao longo da costa a precipitação média anual varia de 1.400 a 2.500 mm (Fonseca *et al.* 2012). Os meses de dezembro e janeiro são os mais chuvosos (27 a 34% da pluviosidade anual), o que difere do mês de julho que é considerado o mais seco (até 4% da pluviosidade anual) (Lacerda *et al.* 2007).

As atividades humanas desenvolvidas na bacia hidrográfica da Baía de Sepetiba são uma das principais fontes de poluição para a mesma, com o aumento de lançamentos de efluentes domésticos e industriais provindos da região hidrográfica do Guandú e Guandu Mirim, abrangendo 15 municípios. Estes efluentes comprometem a qualidade das águas presente na Baía, além disso, a precariedade na gestão costeira, o descarte inadequado de resíduos sólidos, bem como, o uso inapropriado do solo são fontes de poluentes, como metais. A Baía de Sepetiba possui um histórico de estudos comprovando a contaminação por metais nos sedimentos (tabela 1).

A região do Saco do Engenho no município de Itaguaí, norte da Baía de Sepetiba, situa-se os pontos de amostragem do presente trabalho ao longo do canal de maré. O Saco do Engenho é circundado por uma extensa área de manguezal adjacente à antiga siderúrgica, sendo assim, atingido diretamente pelos desastres já mencionados, acrescentando ainda o processo de lixiviação do solo contaminado.

Tabela 1- Histórico de contaminação por metais em sedimentos da Baía de Sepetiba.

(continua)

Referências	Ano de publicação	Elementos	Concentração (mg.kg⁻¹)
FEEMA	1980	Cd	7 – 396
		Cu	12 – 679
		Pb	52 – 3.597
		Zn	547 – 37.253
		Ni	16 – 42
		Mg	258 – 529
		Fe	34.992 – 75.643
Fizman <i>et al.</i>	1984	Zn	184 – 938
		Pb	35 – 110
		Cr	70 – 1053
		Cu	14,8 – 221
		Cd	0,91 – 0,92
Lacerda <i>et al.</i>	1987	Cu	2,1 – 166
		Cr	23,9 – 121
		Cd	0,5 – 7,4
		Zn	8 – 635
		Mn	64 – 613
		Pb	5,5 – 32,8
Magalhães & Pfeiffer	1995	As	7 - 360
Magalhães <i>et al.</i>	2001	As	23 – 345

(continuação)

Referências	Ano de publicação	Elementos	Concentração (mg.kg⁻¹)
FEEMA	2006	Cd	0,2 – 400
		Cr	0,4 – 8.000
		Cu	1 – 480
		Fe	10 – 37.700
		Hg	0,03 – 0,35
		Mn	32 – 1.000
		Ni	1 – 200
		Pb	5 – 4.400
		Zn	1 – 15.500
Gomes <i>et al.</i>	2009	Ba	160 – 560
		Cu	8,09 – 42,5
		Cr	9,3 – 92
		Cd	0,34 – 4,90
		Zn	54 – 779
		Mn	227 – 872
		Ni	8,32 – 27,1
		Pb	20 – 55
Rocha <i>et al.</i>	2010	Cu	4 – 1,160
		Pb	3 – 78
		V	3 – 115
		Cr	7 – 103
		Cd	0,3 – 23
		Co	1 – 15
		Ni	1 – 51
		Zn	17 – 3.440
Fonseca <i>et al.</i>	2012	Cd	Nd* – 39
		Pb	Nd* – 54
		Cu	1,64 – 16,37
		Cr	1,08 – 18,7
		Hg	0,006 – 0,092
		Ni	4,47 – 21,31
		Zn	60 – 647,7

(conclusão)

Referências	Ano de publicação	Elementos	Concentração (mg.kg⁻¹)
Ribeiro <i>et al.</i>	2013	Cd	0,85 – 7,62
		Cu	0,92 – 18,17
		Ni	1,35 – 49,93
		Pb	0,26 – 48,83
		Zn	13,14 – 612,43
Rodrigues <i>et al.</i>	2017	Fe	29 – 35,4
		Mn	225,33 – 282,27
		Cd	0,54 – 16,11
		Cu	9,9 – 25,29
		Ni	2,77 – 5,94
		Pb	44,66 – 11,5
		Zn	168 - 3039
Gonçalves <i>et al.</i>	2020	Cd	0,4 – 4,6
		Cr	1,5 – 79,7
		Cu	0,3 – 24,6
		Ni	0,8 – 15,5
		Pb	2,2 – 25,7
		Zn	29,7 – 1.116
Souza <i>et al.</i>	2021	As	Nd* – 18
		Cd	0,4 – 23
		Co	1 – 15
		Cr	7 – 103
		Cu	4 – 1160
		Mg	0,05 – 1,6
		Mn	23 – 1270
		Ni	1 – 51
		Pb	7 – 78
		Zn	17 - 3440

*Nd= Não definido

3.2 AMOSTRAGEM

Foram coletadas amostras no ano de 2009 em 10 pontos (figura 4), sendo, quatro pontos ao longo do canal de maré na área do Portuária de Itaguaí, a qual foi afetada pelo descarte de resíduos de metalurgia enriquecidos por metais. As espécies de plantas coletadas foram: a samambaia *Nephrolepis biserrata* coletados ao lado da pilha de rejeitos (Dique principal) e plantas de mangue *Rhizophora sp* no Saco de Engenho e canal de maré que recebe as drenagens do terminal de carvão e minério do Porto de Itaguaí, em ambiente com nível de contaminação elevado (Baía de Sepetiba). A samambaia foi coletada de raízes, caule e folha, enquanto do mangue foram coletados flores, folhas e ramos. Foram coletadas 4 plantas em cada ponto de amostragem, sendo utilizada a amostra composta com parte destas plantas.

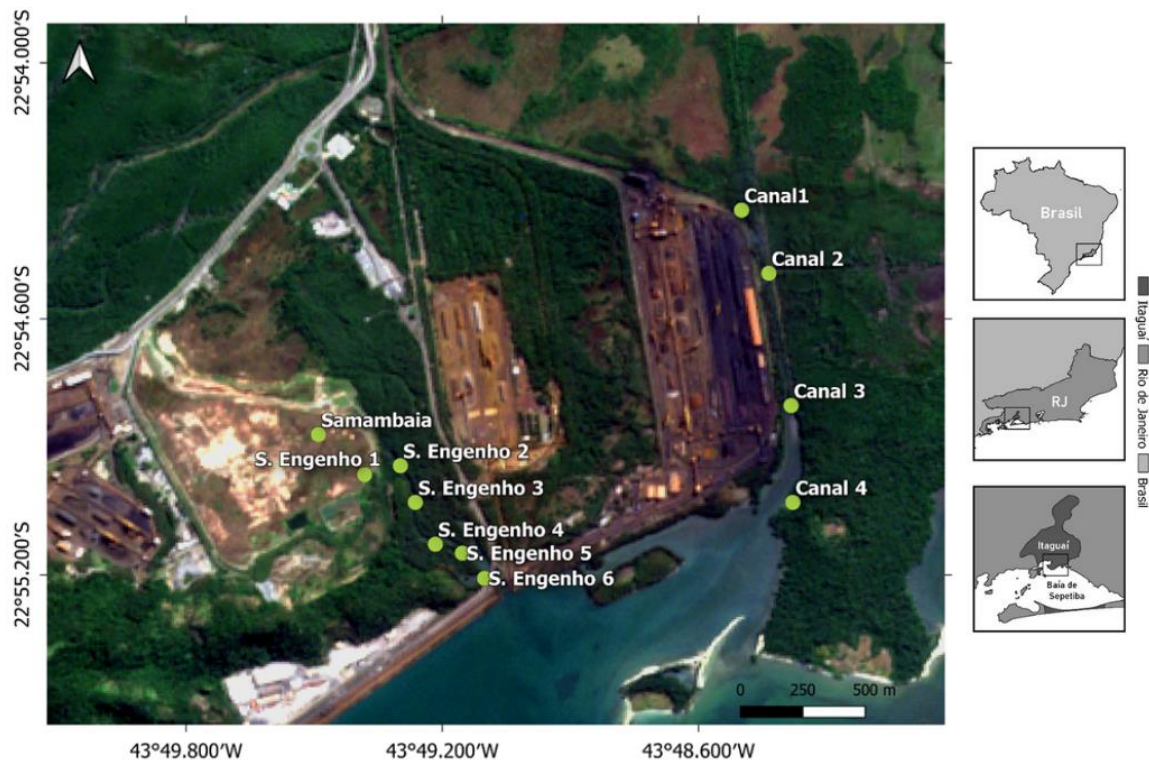


Figura 4 - Distribuição dos pontos amostrais ao longo do Saco do engenho e do Canal próximo.

3.3 ANÁLISE DE METAIS

No laboratório as plantas foram lavadas com água destilada e suas estruturas foram separadas. Posteriormente foram secas em estufa a 60 °C, homogeneizada em grau de ágata e alíquotas de 250 mg (n=3) da amostra foram digeridas em água régia (6,0 mL de HCl e 2,0 mL de HNO₃), em forno de microondas, em sistema fechado, para a extração total dos metais. Os extratos obtidos foram utilizados para determinação do teor total dos elementos (As, Zn, Cd,

Cr, Cu, Mn, Fe, Ni e Pb) por ICP-MS. O mesmo procedimento de digestão foi usado para os materiais de referência certificado BCR– 414 (Plankton) e Apple leaf (NIST SEM 1515) para validação da metodologia analítica. Para controle de qualidade foram utilizados solução branco e análise em triplicata.

3.4 ANÁLISE DE FITOQUELATINAS

A determinação de biomoléculas associadas ao arsênio foi realizada seguindo a metodologia de Montes-Bayón *et al.* (2004). As biomoléculas foram extraídas das amostras de plantas com extração por 1 hs em ultrassom usando Acetato de amônio 50 mM (pH ~5) e posterior filtração em membrana de 0,45µm. A determinação da molécula foi realizada injetando 50 µL de amostra no sistema SEC-HPLC-ICP-MS com coluna superdex peptide com fluxo de 0,6 mL/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS TOTAIS

Nas duas espécies coletadas em locais diferentes, as concentrações (As, Zn, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni e Pb) exibiram valores distintos, quando comparado o teor presente nos tecidos da samambaia e do mangue.

Observou-se que a concentração de todos os metais e metaloide totais presentes na espécie de samambaia (figura 5) é maior que em mangue. Algumas espécies de samambaia como, *Pityrogramma calomelanos* e *Pteris vitatta*, são plantas reconhecidas mundialmente como hiperacumuladora de arsênio, eficiente de desintoxicação por diferenças bioquímicas e genéticas das outras plantas (Ma *et al.* 2001, Vetterlein 2009). O potencial da espécie *Pityrogramma calomelanos* para fitorremediação de solos contaminados com As já foi anteriormente observado na literatura (Visoottiseth *et al.* 2002, Yusuf *et al.* 2018, Abid *et al.* 2019). Em contrapartida, Melendez *et al.* (2011) aponta que a *Nephrolepis biserrata* é uma espécie As tolerante que consegue sobreviver em ambientes contaminados pelo metaloide.

Dentre as diferentes estruturas da planta, as maiores concentrações para os metais (Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Cd e Pb) foram observadas nas raízes da samambaia. Enquanto, Mn e As apresentaram as maiores concentrações nas folhas. Esta maior concentração de Mn nas folhas pode estar associada ao papel essencial deste elemento em funções bioquímicas e fisiológicas da planta como: fotossíntese e co-fator na produção de superóxido desmutase (Graham *et al.* 1988). Podendo as concentrações mais elevadas de Mn na folha ser associados a processos de detoxificação de radicais livres de oxigênio, produzidos quando a planta se encontra sobre estresse ambiental, como no caso da Ingá Mercantil com elevadas concentrações de metais no solo.

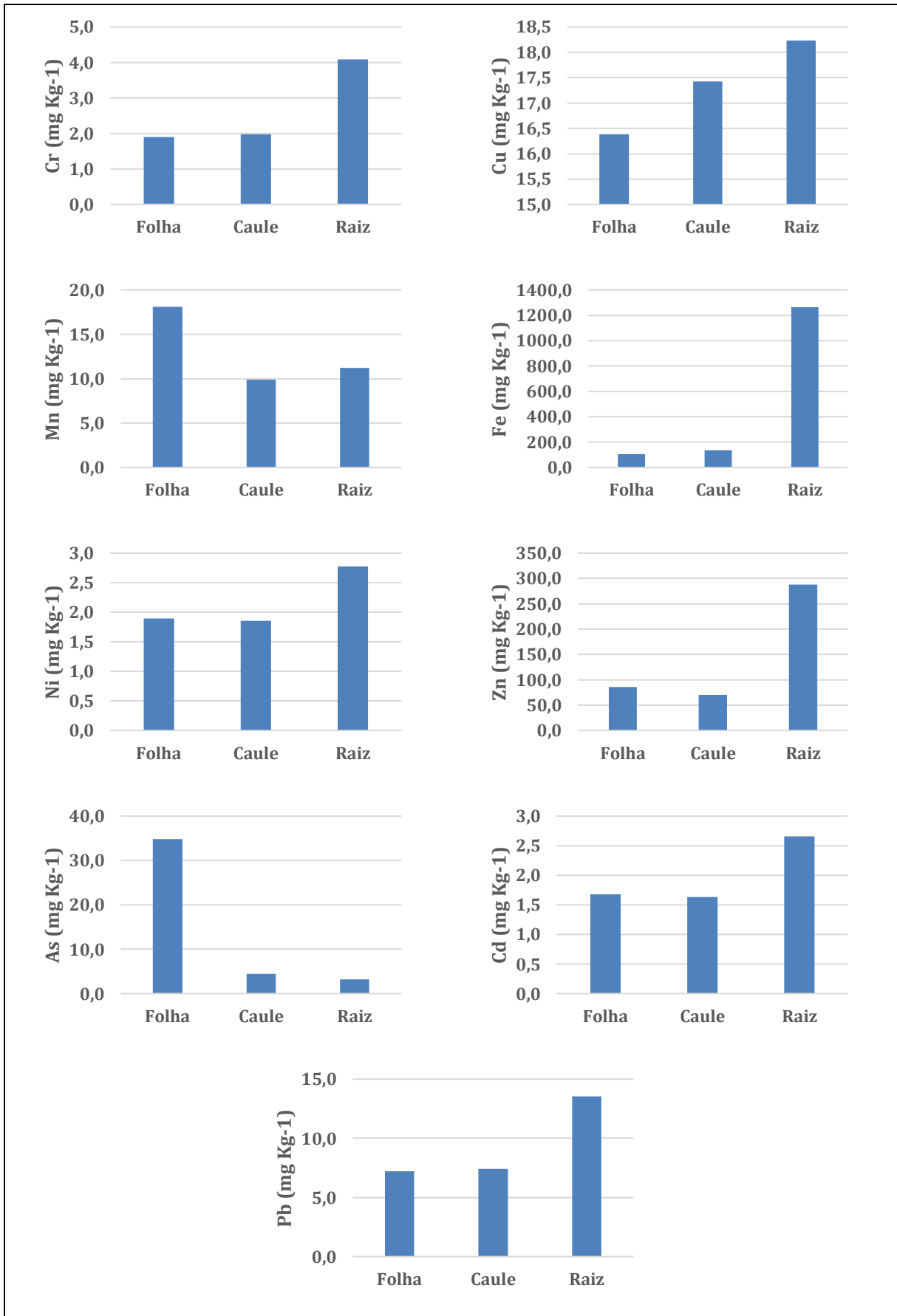


Figura 5 - Concentração de metais em samambaia *Nephrolepis biserrata*.

Como mostra figura 5, o aumento da concentração de As ($34,81 \text{ mg kg}^{-1}$) foi detectado em folhas da amostra de samambaia, isto pode ser atribuído à capacidade de acumulação e tolerar As nas partes aéreas (Watanabe *et al.* 2007). Contudo, valores encontrados em caule e raiz foram, respectivamente, $4,46 \text{ mg kg}^{-1}$ e $3,20 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo 10 vezes menor que o detectado em folhas. Os resultados do presente estudo estão na mesma ordem de grandeza dos reportados por Melendez *et al.* (2011). Campos *et al.* (2018) relatou níveis elevados de As em folhas (2826 mg kg^{-1}), quando comparados ao da raiz (1641 mg kg^{-1}).

Foram observadas variações na concentração de alguns metais estudados e os maiores teores de Zn foram encontrados em amostra de samambaia coletadas ao lado da pilha de rejeitos, local da antiga Companhia Industrial Mercantil Ingá, produtora de Zn e Cd, que apesar de falida no final da década de 90, ainda representa grandes riscos ambientais pelo armazenamento inadequado de rejeitos por mais de 30 anos.

Os níveis de Zn atingiram $287,91 \text{ mg kg}^{-1}$ em raiz, $70,12 \text{ mg kg}^{-1}$ caule e $86,12 \text{ mg kg}^{-1}$ em folha. Diferente das concentrações obtidas para Cd que não ultrapassaram 3 mg kg^{-1} , sendo, $2,66$; $1,63$ e $1,68 \text{ mg kg}^{-1}$ para raiz, caule e folha, respectivamente. Baixas concentrações de Zn e Cd na biomassa aérea da *Nephrolepis biserrata*, permite inferir que ambientes saturados por elementos traço podem limitar os mecanismos de translocação e bioacumulação.

Yusuf *et al.* (2018) obteve baixas concentrações de Pb em *Pityrogramma calomelanos*, caule com $0,025 \text{ mg kg}^{-1}$ e raiz $0,010 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto no presente estudo, caule $7,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e raiz $13,55 \text{ mg kg}^{-1}$ de *Nephrolepis biserrata*. De acordo com os dados obtidos, a raiz apresentou maior concentração dos elementos essenciais Cr ($4,09 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($18,23 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($1264,62 \text{ mg kg}^{-1}$) e Ni ($2,77 \text{ mg kg}^{-1}$); exceto para Mn, maior teor em folhas ($18,11 \text{ mg kg}^{-1}$).

Ao contrário, a *Rhizophora sp* não apresentou altos teores destes elementos quando comparados à *Nephrolepis biserrata*, pois os manguezais desempenham um importante papel como exportador de matéria orgânica para os estuários, contribuindo para a produtividade primária na zona costeira. E as raízes do mangue funcionam como filtros na retenção de sedimentos e constituem ainda importante banco genético para a recuperação de áreas degradadas, por exemplo, como aquelas por metais.

As concentrações de metais e metaloide mostraram padrões de distribuição em diferentes compartimentos na *Rhizophora sp*, os quais são apresentados na figura 6.



Figura 6 - Concentração de metais em mangue *Rhizophora sp.*

As maiores concentrações de As em vegetação de mangue foram reportadas apenas em flores ($6,1 \text{ mg kg}^{-1}$) no S. Engenho 6, permanecendo $<1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ao logo dos pontos amostrais. Em relação ao Zn, pode-se observar que os teores apresentaram maior acumulação em ramos e folhas no S. Engenho 1 ($51,1 \text{ mg kg}^{-1}$; 42 mg kg^{-1}), S. engenho 2 ($52,2 \text{ mg kg}^{-1}$; 44 mg kg^{-1}) e S. Engenho 3 (59 mg kg^{-1} ; 46 mg kg^{-1}). No entanto, a concentração de Zn (S. Engenho 4 > S. Engenho 6), atingindo $10,3 \text{ mg kg}^{-1}$ no último ponto amostral. Por outro lado, o canal apresentou padrões opostos nas concentrações de Zn, sendo máximos em folhas ($58,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e flores ($52,9 \text{ mg kg}^{-1}$) no canal 1. O que difere do Canal 4 com $35,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ramos e $25,3 \text{ mg kg}^{-1}$ flores, padrão similar ao Saco do Engenho.

Cd não exibiu concentrações elevadas ($<1 \text{ mg kg}^{-1}$ em folhas), assim como Ni e Cr, cujo teor não ultrapassou $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ em folhas e $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ em ramos, respectivamente. Pb expôs teores altos em diferentes compartimentos da *Rhizophora sp* quando equiparados aos pontos amostrais, com $6,1 \text{ mg kg}^{-1}$ folhas (canal 1), $7,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ramos (canal 4) e $6,3 \text{ mg kg}^{-1}$ flores (S. Engenho 6). Quanto as concentrações de Cu, reportou valores similares em folhas e ramos, sendo nesta ordem, canal 1 ($11,3 \text{ mg kg}^{-1}$; 12 mg kg^{-1}), canal 4 ($12,5 \text{ mg kg}^{-1}$; $11,4 \text{ mg kg}^{-1}$) e S. Engenho 6 ($11,8 \text{ mg kg}^{-1}$; $8,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Mn teve acúmulo evidente em ramos e folhas, alcançando $67,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ramos e 63 mg kg^{-1} folhas.

Dentre os elementos aqui estudados, o Fe obteve maior concentração por ponto amostral, atingindo $752,6 \text{ mg kg}^{-1}$ folhas no S. Engenho 6. Isso visto que, o Fe é caracterizado como micronutriente essencial presente principalmente no processo de respiração e fotossíntese das plantas. Assim como, Mn tem papel estrutural e também atuação no processo fotossintético. Ademais, estas concentrações de Fe e Mn podem estar relacionadas as descargas antropogênicas provinda de distintas atividades industriais e portuárias próximo ao canal, entorno da Baía de Sepetiba.

As concentrações reportadas pelo presente trabalho permitem inferir que metais presentes no Saco do engenho tendem ao padrão decrescente, ou seja, com maior teor na área mais interna próxima ao pátio da antiga Cia Mercantil Ingá, diluindo-se para a foz, exceto para Fe seguindo padrão inverso. No que concerne a elementos no Canal, observou-se a influência das atividades supracitadas, onde tendem a forte assimilação por toda extensão do Canal.

Este estudo está de acordo com a literatura comparada na tabela 2. Silva *et al.* (1990), exibiu valores inferiores para Zn e Fe em *Rhizophora mangle*, dado que o primeiro desastre

proveniente da Cia Ingá ocorreu apenas em 1996. Percebe-se também que após décadas o Zn se faz presente na Baía de Sepetiba em outras espécies de mangue, como relatado por Flores *et al.* (2021). Além disso, o nível de Mn apresentou-se progressivo ao longo dos anos comparados, principalmente em *Avicennia schaueriana*.

Isto expressa que as florestas de mangue têm um papel como sumidouros a longo prazo para metais. Os dados sugerem que o mangue transloca do sedimento para os tecidos vegetais, principalmente Zn e Cd, os quais possuem altas concentrações totais nos sedimentos atingidos por desastres recorrentes do rejeito de siderurgia da antiga Cia Mercantil Ingá.

Tabela 2- Comparação de concentração total (mg Kg⁻¹) de metais traços em vegetação de mangue.

	Presente Trabalho (2009)			Silva <i>et al.</i> 1990			Flores <i>et al.</i> 2021
	<i>R. mangle</i>			<i>R. mangle</i>			<i>A. schaueriana</i>
	Flores	Folhas	Ramos	Flores	Folhas	Ramos	Folhas
Cr	0,9 - 0,3	1,3 - 0,2	1,6 - 0,3	-	-	1,2*	0,73 - 0,3
Mn	32,7 - 9,4	63,0 - 17,4	67,6 - 9,7	59,0*	101 - 39	67,0*	1518 - 198,9
Fe	327,1 - 4,8	752,6 - 65,1	702,8 - 4,8	67,0*	37,2 - 8,9	19,4*	-
Ni	0,6 - 0,1	1,8-0,1	0,7 - 0,1	-	-	-	-
Cu	8,8 - 6,2	12,5 - 3,4	12,0 - 3,1	-	-	0,6*	13,16 - 6,08
Zn	52,9 - 8,7	58,8 - 10,3	59,0 - 8,7	9,0*	7,2 - 0,8	6,2*	47,65 - 23,21
As	6,1 - 0,7	1,3 - 0,8	1,2 - 0,7	-	-	-	-
Cd	0,4 - 0,2	1,0 - 0,2	0,9 - 0,2	-	-	-	0,56 - 0,12
Pb	6,3 - 3,2	6,2 - 2,3	7,4 - 1,5	-	-	-	349 - 0,67

*Amostra única.

4.2 DISTRIBUIÇÃO DE FITOQUELATINAS

A figura 7 apresenta os cromatogramas obtidos por SEC-UV-Vis-ICP-MS nas partes da samambaia *Nephrolepis biserrata*. São observadas 2 espécies químicas de arsênio com tempos de retenção de 26 e 30 min em todas as estruturas (raiz, caule e folhas). A espécie química presente no primeiro pico com o máximo de As corresponde a presença de enxofre (S), o que pode indicar a formação de grupo tiol (SH) de fitoquelatinas.

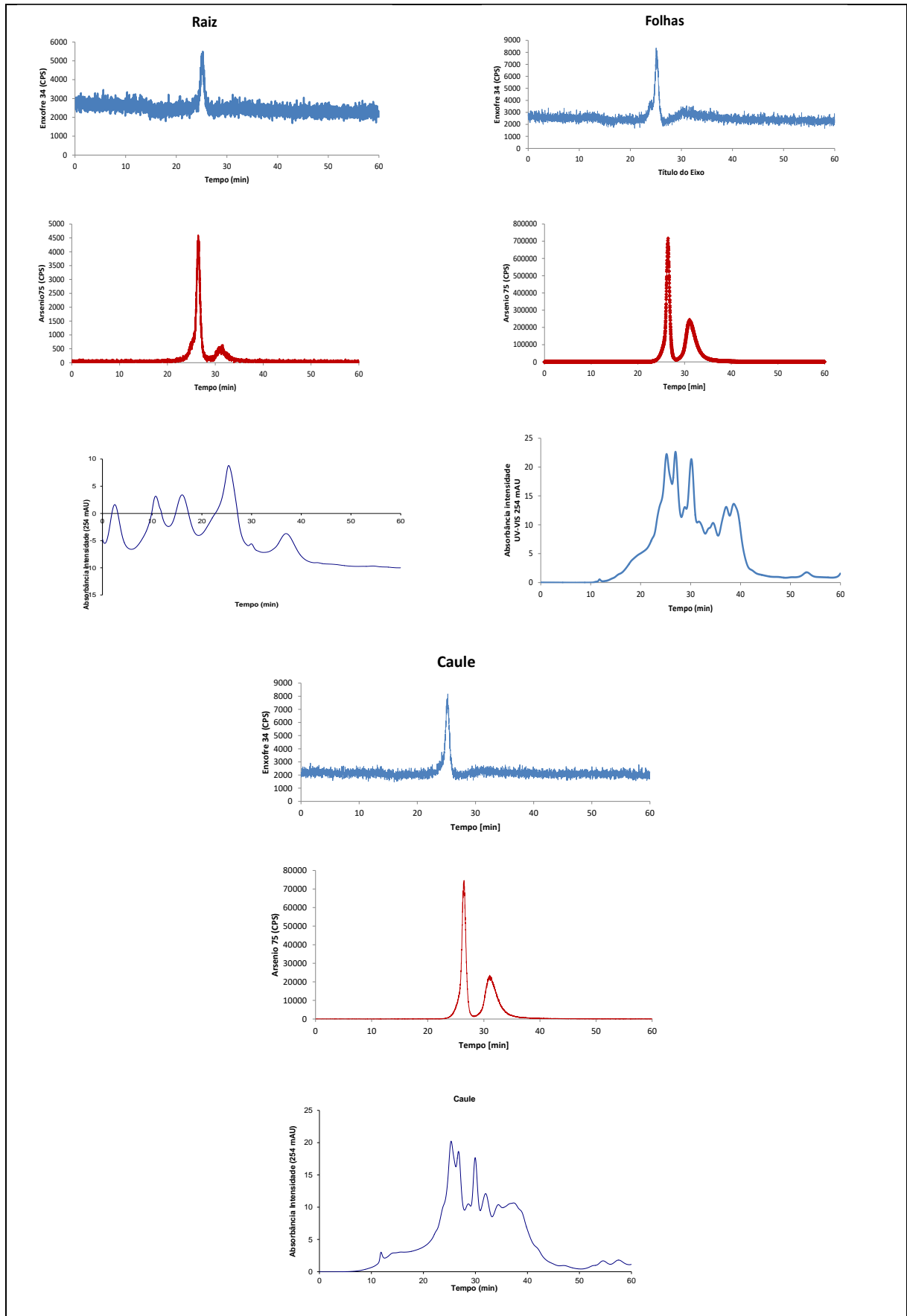


Figura 7 - Cromatogramas de samambaia obtidos em SEC-UV-Vis-ICP-MS (Coluna superdex peptide).

Melendez *et al.* (2011) investigou as espécies químicas de arsênio em *Nephrolepis biserrata* no mesmo local, indicando que o pico 1 corresponde a proteínas com massa molecular de 327 a 354 Da, enquanto o pico 2 a proteínas de 70,1 a 79,2 Da.

A exposição da planta a elevadas concentrações de As no solo pode ter efeito deletério. Campos *et al.* (2018) ao demonstrar a hiperacumulação de As em *Pityrogramma calomelanos*, observou necrose induzida nas folhas; alterações morfológicas na raiz e o escurecimento progressivo da mesma, ao qual se intensificaram com o aumento da concentração e tempo de exposição à 30 mM de As na solução, atingindo concentração total de 6289 mg kg⁻¹ da raiz à folhas. Cheng *et al.* (2010) reportou efeitos em distintas espécies de mangue expostas a Zn, alterando as taxas de ROL, mesmo no tratamento com teor mais baixo (200 mg kg⁻¹).

A figura 8 apresenta os cromatogramas obtidos por SEC-UV-Vis-ICP-MS nas partes do mangue (Ponto Saco engenho 6). Nas flores e ramos são observados 2 picos de espécies químicas de As com tempos de retenção de 26 e 30 min. Já nas folhas foram encontradas 3 formas químicas de As com tempos de retenção de 18, 26 e 31 min, sendo o pico de 26 min associado ao enxofre. A espécie química presente pico de 26 min, corresponde a presença de enxofre (S), o que pode indicar a formação de grupo tiol (SH) de fitoquelatinas.

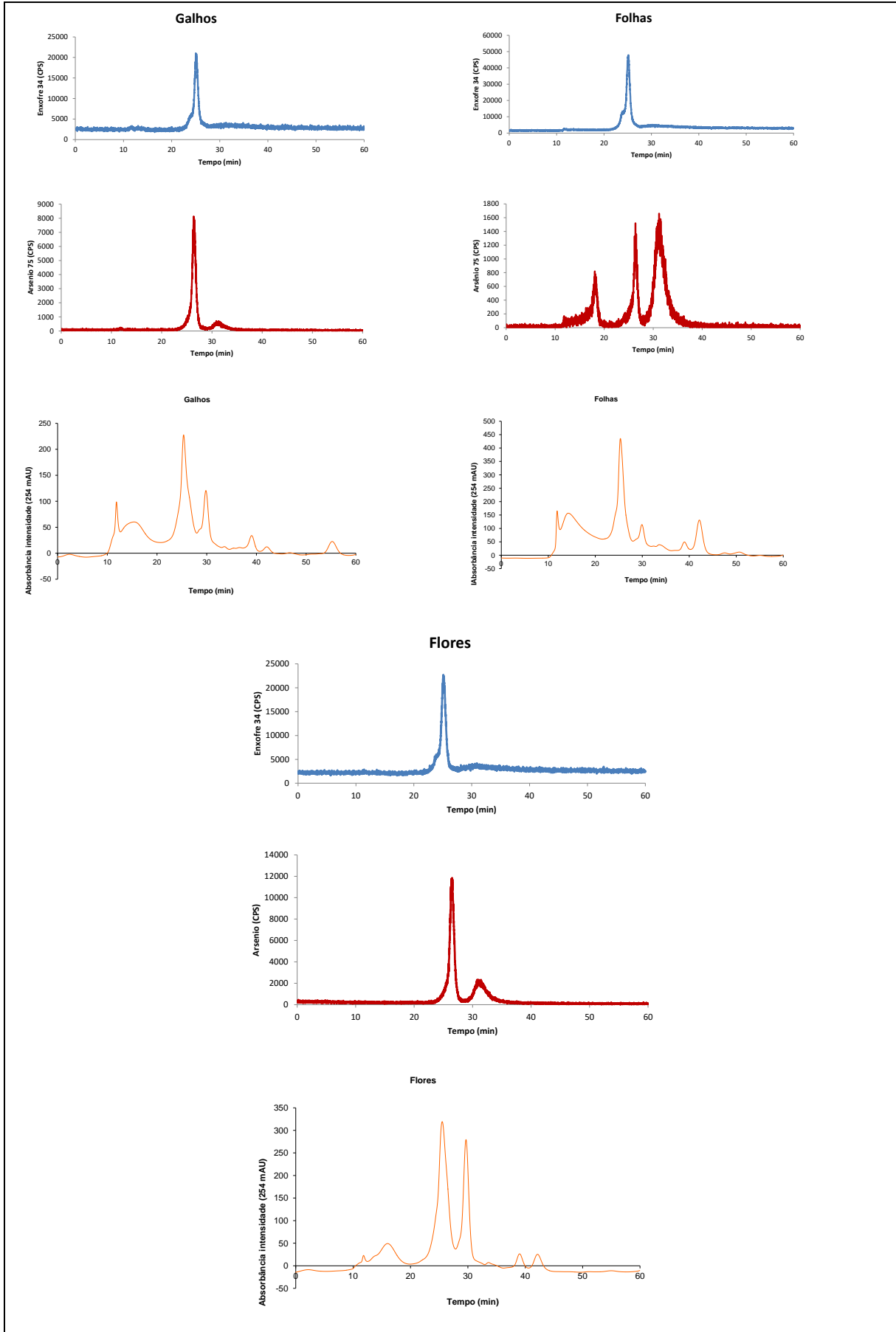


Figura 8 -Cromatogramas de mangue obtidos em SEC-UV-Vis-ICP-MS (Coluna superdex peptide).

5 CONCLUSÃO

Este estudo conclui que ambientes saturados por Zn e Cd podem limitar os mecanismos de translocação e bioacumulação em *Nephrolepis biserrata*, com altas concentrações de elementos traços encontrados nas raízes, considerando-as como primeira barreira para se defender contra a toxicidade de Zn e Cd. Exceto para As, elemento não essencial com maior potencial de translocação para biomassa da espécie, classificando-a como fitoextratora.

Observou-se um gradiente de concentração de metais no mangue com valores crescentes em direção a pilha de rejeitos de siderurgia. Demonstrando que os manguezais são filtros de retenção de metais, sendo, portanto, classificados como fitoestabilizadores de poluentes metálicos. Ao contrário, a assimilação de metais em *Rhizophora sp* no canal mostrou-se presente nos diferentes compartimentos estudados, indicando maiores concentrações de Fe e Mn com influência de descargas portuárias.

As concentrações de As mesmo que ínfimas, são prejudiciais as plantas como já reportado em literaturas anteriores. Na espécie de samambaia as análises de biomoléculas demonstram a existência de 2 espécies químicas de As na estrutura da planta, enquanto para o mangue foram encontradas 3 espécies químicas nas folhas e 2 nas flores e galhos. No entanto, os efeitos das diferentes espécies de As encontradas não foram totalmente compreendidos.

Logo, faz-se necessário a realização de novos estudos para identificar as espécies químicas de As no mangue do Saco do Engenho. Isto permitirá propor novas soluções para recuperação de ecossistemas impactados por metais.

REFERÊNCIAS

- Abid R., Manzoor M., Oliveira, L. M.de, Silva E. da, Rathinasabapathi B., Rensing C., Mahmood S., Liu X., Ma L. Q. 2019. Interactive effects of As, Cd and Zn on their uptake and oxidative stress in As-hyperaccumulator *Pteris vittata*. *Environmental Pollution*, **248**: 756-762.
- Ali H., Khan E., Sajad M. A. 2013. Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere*, **91**(7): 869–881.
- Alleoni L. R. F., Iglesias C. S. M., Mello S. D. C., Camargo O. A. de, Casagrande J. C., Lavorenti N. A. 2005. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Scientiarum. Agronomy*, **27**(4): 729-737.
- Alongi D. M. 2008. Mangrove forests: Resilience, protection from tsunamis, and responses to global climate change. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **76**(1): 1–13.
- Antoniadis V., Levizou E., Shaheen S. M., Ok Y. S., Sebastian A., Baum C., Prasad M. N. V., Wenzel W. W., Rinklebe J. 2017. Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation—A review. *Earth-Science Reviews*, **171**: 621–645.
- Asaeda T. & Barnuevo A. 2019. Oxidative stress as an indicator of niche-width preference of mangrove *Rhizophora stylosa*. *Forest Ecology and Management*, **432**: 73–82.
- Bantan R. A., Al-Dubai T. A., Al-Zubieri A. G. 2020. Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia. *Marine Pollution Bulletin*, **161**: 111721.
- Barceló J. & Poschenrieder C. 1992. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo y Planta.*, **2**: 345-361.
- Campos N. V., Arcanjo-Silva S., Freitas-Silva L., Araújo T. O. de, Souza-Fernandes D. P., Azevedo A. A. 2018. Arsenic hyperaccumulation in *Pityrogramma calomelanos* L. (Link): adaptive traits to deal with high metalloid concentrations. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(11): 10720–10729.
- Chaudhuri P., Chaudhuri S., Ghosh R. 2019. The role of mangroves in coastal and estuarine sedimentary accretion in Southeast Asia. In: Aiello Gemma (ed.). *Sedimentation engineering: examples from Asia, Turkey and Nigeria*. London, IntechOpen, chapter 6.
- Cheng H., Liu Y., Tam N. F. Y., Wang X., Li S. Y., Chen G. Z., Ye Z. H. 2010. The role of radial oxygen loss and root anatomy on zinc uptake and tolerance in mangrove seedlings. *Environmental Pollution*, **158**(5): 1189–1196.
- Demidchik V. 2015. Mechanisms of oxidative stress in plants: From classical chemistry to cell biology. *Environmental and Experimental Botany*, **109**: 212–228.
- Diniz C., Cortinhas L., Nerino G., Rodrigues J., Sadeck L., Adami M., Souza-Filho P. 2019. Brazilian Mangrove Status: Three Decades of Satellite Data Analysis. *Remote Sensing*, **11**(7): 808.

- Erakhrumen A.A. 2007. Phytoremediation: an environmentally sound technology for pollution prevention, control and remediation in developing countries. *Edu. Res. Rev.* **2**: 151–156.
- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente-FEEMA. 1980. *Levantamento de metais pesados do Estado do Rio de Janeiro, Relatório Preliminar*. Rio de Janeiro.
- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente-FEEMA. 2006. Baía de Sepetiba – rios da baixada da Baía de Sepetiba – diagnóstico de qualidade de água e sedimento. (FEEMA), Rio de Janeiro.
- Ferreira A. & Moreira F. 2015. Metals pollution status in surface sediments along the Sepetiba Bay Watershed, Brazil. *Journal of Coastal Zone Management.* **18**: 1-5.
- Ferreira A. C. & Lacerda L. D. 2016. Degradation and conservation of Brazilian mangroves, status and perspectives. *Ocean & Coastal Management*, **125**: 38–46.
- Fizman M., Pfeiffer W. C., Lacerda L. D.de. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. *Environmental Technology Letters*, **5**(12): 567–575.
- Flores V. R., Berbert L. C., Succar J. B., Victório C. P., Direito I. C. N., Cardoso A. M. 2021. *Avicennia schaueriana* as a highly efficient accumulator for Manganese in Sepetiba Bay, Brazil. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **10**: 364-366.
- Fonseca E. F., Baptista Neto J. A., Silva C. G. 2012. Heavy metal accumulation in mangrove sediments surrounding a large waste reservoir of a local metallurgical plant, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, **70**(2): 643–650.
- Garg N. & Kaur H. 2012. Response of Antioxidant Enzymes, Phytochelatins and Glutathione Production Towards Cd and Zn Stresses in *Cajanus cajan* (L.) Millsp. Genotypes Colonized by Arbuscular Mycorrhizal Fungi. *Journal of Agronomy and Crop Science*, **199** (2): 118–133.
- Gawel J. E. & Hemond H. F. 2004. Biomonitoring for metal contamination near two Superfund sites in Woburn, Massachusetts, using phytochelatins. *Environmental Pollution*, **131**(1): 125–135.
- Gedan K. B., Kirwan M. L., Wolanski E., Barbier E. B., Silliman B. R. 2010. The present and future role of coastal wetland vegetation in protecting shorelines: answering recent challenges to the paradigm. *Climatic Change*, **106**(1): 7–29.
- Giri C., Ochieng E., Tieszen L.L., Zhu Z., Singh A., Loveland T., Masek J., Duke N., 2011. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. *Glob. Ecol. Biogeogr.*, **20**: 154–159.
- Gomes F.C., Godoy J.M., Godoy M. L. D. P., Carvalho Z.L., Lopes R.T., Sanchez-Cabeza J.A., Lacerda L.D., Wasserman J.C. 2009. “Metal concentrations, fluxes and inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and ribeira bays: a comparative study”. *Marine Pollution Bulletin*, **59** (4-7): 123-133.

- Gomes M. P., Marques T. C. L. L. de S. e M., Nogueira M. de O. G., Silva G. H., Castro E. M. de, Soares Â. M. 2011. Efeitos dos rejeitos da indústria de zinco na anatomia e crescimento de plantas jovens de *Salix humboldtiana* Willd: (salgueiro). *Hoehnea*, **38**(1): 135–142.
- Gonçalves Jr., A. C., Luchese E. B., Lenzi E. 2000. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. *Química Nova*, **2** (23): 173-177.
- Gonçalves R., Oliveira D., Rezende C. E., Almeida P., Lacerda L., Gama, B. da, Godoy J. M. 2020. "Spatial and Temporal Effects of Decommissioning a Zinc Smelter on the Sediment Quality of an Estuary System: Sepetiba Bay, Rio De Janeiro, Brazil". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **31**(4): 683-93.
- Gonzalez-Mendoza D., Moreno A. Q., Zapata-Perez O. 2007. Coordinated responses of phytochelatin synthase and metallothionein genes in black mangrove, *Avicennia germinans*, exposed to cadmium and copper. *Aquatic Toxicology*, **83**(4): 306–314.
- Graham R. D., Hannam R. J., Uren N. C. 1988. (eds). *Manganese in soils and plants*. Netherlands, Kluwer Academic Publishers, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht.
- Guo C., Chen Y., Xia W., Qu X., Yuan H., Xie S., Lin L.-S. 2020. Eutrophication and heavy metal pollution patterns in the water supplying lakes of China's south-to-north water diversion project. *Science of The Total Environment*, **711**: 134543.
- Hall J. L. 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany*, **53**(366): 1–11.
- Hennequin S., Hovenkamp P., Fls M. J. M. C., Schneider. H. 2010. Phylogenetics and biogeography of *Nephrolepis* – a tale of old settlers and young tramps. *Botanical Journal of the Linnean Society*, **164**: 113–127.
- Huang G.-Y. & Wang Y.-S. 2009. Expression analysis of type 2 metallothionein gene in mangrove species (*Bruguiera gymnorrhiza*) under heavy metal stress. *Chemosphere*, **77**(7): 1026–1029.
- Huang G.-Y., Wang Y.-S., Sun C.-C., Dong J.-D., Sun Z.-X. 2010. The effect of multiple heavy metals on ascorbate, glutathione and related enzymes in two mangrove plant seedlings (*Kandelia candel* and *Bruguiera gymnorrhiza*). *Oceanological and Hydrobiological Studies*, **39** (1): 11-25.
- Ives A. R. & Cardinale B. J. 2004. Food-web interactions govern the resistance of communities after non-random extinctions. *Nature*, **429**(6988): 174–177.
- Jiang S., Weng B., Liu T., Su Y., Liu J., Lu H., Yan C. 2017. Response of phenolic metabolism to cadmium and phenanthrene and its influence on pollutant translocations in the mangrove plant *Aegiceras corniculatum* (L.) Blanco (Ac). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **141**: 290-297.
- Kabata-Pendias A. 2010. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. Boca Raton, FL, CRC press; Taylor & Francis Group, 548p.

- Kelleway J. J., Cavanaugh K., Rogers K., Feller I. C., Ens E., Doughty C., Saintilan N. 2017. Review of the ecosystem service implications of mangrove encroachment into salt marshes. *Global Change Biology*, **23** (10): 3967–3983.
- Kjerfve B., Dias G. T. M., Filippo A., Geraldles M. C. 2021. Oceanographic and environmental characteristics of a coupled coastal bay system: Baía de Ilha Grande Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brazil. *Reg. Stud. Mar. Sci.* **41**: e 101594.
- Lacerda L. D., Jose D. V., Rezende C. E. de, Francisco M. C. F., Wasserman J. C., Martins J. C. 1986. Leaf Chemical Characteristics Affecting Herbivory in a New World Mangrove Forest. *Biotropica*, **18**(4): 350.
- Lacerda L. D., Pfeiffer W. C., Fizman M. 1987. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, S.E. Brazil. *Science of The Total Environment*, **65**: 163–173.
- Lacerda L. D., Paraquetti H. H. M., Bernardes M. C. 2007. Transporte de Materiais na Interface Continente-Mar na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. In: 12º Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar, Florianópolis. *Anais[...]*. p. 1-3.
- Lacerda L.D. 1997. Trace metals in mangrove plantas: why such low concentrations? In: Kjerfve B., Lacerda L.D., Diop H.S. (eds.). *Mangrove ecosystem studies in Latin America and Africa*. Paris, Unesco. p.171-178.
- Lee S. Y. 1999. Tropical mangrove ecology: Physical and biotic factors influencing ecosystem structure and function. *Austral Ecology*, **24** (4): 355–366.
- Lu X., Zhang Y., Liu H., Xing M., Shao X., Zhao F., Li X., Liu Q., Yu D., Yuan X., Yuan M. 2014. Influence of early diagenesis on the vertical distribution of metal forms in sediments of Bohai Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, **88**(1-2): 155–161.
- Ma L. Q., Komart K. M., Tu C., Zang W., Cai Y., Kkennelly E. D. 2001. Bioremediation: a fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, **409**: 579.
- MacFarlane G. R., Koller C. E., Blomberg S. P. 2007. Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: A synthesis of field-based studies. *Chemosphere*, **69** (9): 1454–1464.
- MacFarlane G. & Burchett M. 2001. Photosynthetic Pigments and Peroxidase Activity as Indicators of Heavy Metal Stress in the Grey Mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Marine Pollution Bulletin*, **42**(3): 233–240.
- Magalhães V. F., Carvalho C. E. V., Pfeiffer W. C. 2001. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution, Netherlands*, **129**: 83-90.
- Magalhães V. F. & Pfeiffer W. C. 1995. Arsenic concentration in sediments near a metallurgical plant (Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Geochemical Exploration*, **52**: 175-181.
- Magris R.A. & Barreto R. 2010. Mapping and assessment of protection of mangrove habitats in Brazil. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, **5**(4): 546-556.

- Marschner H. 1995. Introduction, definition, and classification of mineral nutrients. *In*: Marschner H. *Mineral nutrition of higher plants*. 2. ed. London, Academic Press. p.3–5.
- Matos A. T., Fontes M. P. F., Costa L. M. da, Martine, M. A. 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, **111**(3): 429–435.
- Matos C. R. L., Berrêdo J. F., Machado W., Sanders C. J., Metzger E., Cohen M. C. L. 2020. Carbon and nutrients accumulation in tropical mangrove creeks, Amazon region. *Marine Geology*, **429**: 106317.
- Melendez L. B., Kütter V., Montes-Bayón M., Sela S. M., Silva-Filho E. 2012. Determination of Metallothioneins and Phytochelatins using HPLC-ICP-MS. *Revista Virtual de Química*, **4** (6): 612-622.
- Melendez L. B., Silva-Filho E. V., Miekeley N., Vieira F. A., Sella S. M. 2011. Determination of arsenic species in *P. calomelanos* and *N. biserrata*. *J. Braz Chem. Soc.* **22**(10): 1961–1967.
- Montes-Bayón M., Meija J., LeDuc D. L., Terry N., Caruso J. A., Sanz-Medel A. 2004. HPLC-ICP-MS and ESI-Q-TOF analysis of biomolecules induced in *Brassica juncea* during arsenic accumulation. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**(1): 153–158.
- Nagelkerken I., Blaber S. J. M., Bouillon S., Green P., Haywood M., Kirton L. G., Meynecke J. -O., Pawlik J., Penrose H. M., Sasekumar A., Somerfield P. J. 2008. The habitat function of mangroves for terrestrial and marine fauna: A review. *Aquatic Botany*, **89**(2): 155–185.
- Nordhaus I. & Wolff M. 2007. Feeding ecology of the mangrove crab *Ucides cordatus* (Ocypodidae): food choice, food quality and assimilation efficiency. *Marine Biology*, **151**(5): 1665–1681.
- Nualla-ong A., Phongdara A., Buapet P. 2020. Copper and zinc differentially affect root glutathione accumulation and phytochelatin synthase gene expression of *Rhizophora mucronata* seedlings: Implications for mechanisms underlying trace metal tolerance. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **205**: 111175.
- Numbere A. O. & Camilo G. R. 2016. Mangrove leaf litter decomposition under mangrove forest stands with different levels of pollution in the Niger River Delta, Nigeria. *African Journal of Ecology*, **55**(2): 162–167.
- Pan K. & Wang W.-X. 2012. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of The Total Environment*, **3** (16): 421-422.
- Paraquetti H. H. M., Ayres G. A., Almeida M. D., Molisani M. M., Lacerda L. D. 2004. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE BRAZIL. *Water Research*, **38**: 1439-1448.
- Peters E. C., Gassman N. J., Firman J. C., Richmond R. H., Power E. A. 1997. Ecotoxicology of tropical marine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **16**(1): 12–40.

- Pinheiro M. A. A., Silva P. P. G. e, Duarte L. F. de A., Almeida A. A., Zanotto F. P. 2012. Accumulation of six metals in the mangrove crab *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae) and its food source, the red mangrove *Rhizophora mangle* (Angiosperma: Rhizophoraceae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **81**: 114–121.
- Rafati M., Khorasani N., Moattar F., Shirvany A., Moraghebi F., Hosseinzadeh S. 2011. Phytoremediation potential of *Populus alba* and *Morus alba* for cadmium, chromium and nickel absorption from polluted soil. *Int. J. Environ. Res.* **5**: 961–970.
- Ribeiro A. P., Figueiredo A. M. G., Santos J. O., Dantas E., Cotrim M. E. B., Lopes Figueira R. C., Silva Filho E. V., Wasserman J. C. 2013. Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, **68**(1-2): 55–63.
- Rigaud S., Radakovitch O., Couture R.-M., Deflandre B., Cossa D., Garnier C., & Garnier J.-M. 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry*, **31**: 35–51.
- Rizal A., Sahidin A., Herawati H. 2018. Economic value estimation of mangrove ecosystems in Indonesia. *Biodivers. Int. J.*, **2**(1): 98-100.
- Rocha D. S., Cunha B. C. A., Geraldês C. M., Pereira S. D., Almeida A. C. M. 2010. Metais pesados em sedimentos da Baía de Sepetiba, RJ: implicações sobre fontes e dinâmica da distribuição pelas correntes de maré. *Geochimica Brasiliensis*, **24** (1): 63-70.
- Rodrigues S. K., Abessa D. M. S., Rodrigues A. P. de C., Soares-Gomes A., Freitas C. B., Santelli R. E., Freire A. S., Machado W. 2017. Sediment quality in a metal-contaminated tropical bay assessed with a multiple lines of evidence approach. *Environmental Pollution*, **228**: 265–276.
- Rodrigues S. K., Machado W., Guerra J. V., Geraldês M., Morales S., Vinzón S. B. 2020. Changes in Cd and Zn distribution in sediments after closure of an electroplating industry, Sepetiba bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **161**: 111758.
- Santos J.B., Procópio S.O., Silva A.A., Pires F.R., Ribeiro Jr S. E.A., Ferreira L.R. 2004. Fitorremediação do herbicida Trifloxysulfuron Sodium. *Planta Daninha*, **22** (2): 323-330.
- Silva C. A. R., Lacerda L. D., Rezende C. E. 1990. Metals Reservoir in a Red Mangrove Forest. *Biotropica*, **22**(4): 339.
- Silva C. A.R e, Silva A. P. da, Oliveira, S. R. de. 2006. Concentration, stock and transport rate of heavy metals in a tropical red mangrove, Natal, Brazil. *Marine Chemistry*, **99** (1-4): 2–11.
- Souza A. K. R., Morassuti C. Y., Deus W. B. 2018. Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. *Acta Biomedica Brasiliensia.*, **9** (3): 95-106.
- Souza A. M., Rocha D. S., Guerra J. V., Cunha B. A., Martins M. V. A., Geraldês M. C. 2021. Metal concentrations in marine sediments of the Rio de Janeiro Coast (Brazil): A proposal to establish new acceptable levels of contamination. *Marine Pollution Bulletin*, **165**: 112113.

Spalding M. & Parrett C. L. 2019. Global patterns in mangrove recreation and tourism. *Marine Policy*, **110**: 103540.

Spalding M. D. & Leal M. 2021. *The State of the World's Mangroves 2021*. Global mangrove alliance. Designed and produced by MSQ Sustain. p. 16-35. Disponível em: https://www.nature.org/content/dam/tnc/nature/en/documents/state_of_world_mangroves.pdf. Acesso em: ??????

Tam N. F. Y. & Wong Y. S. 1996. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environmental Pollution*, **94**(3): 283–291.

Thanh-Nho N., Marchand C., Strady E., Vinh T.-V., Nhu-Trang T.-T. 2018. Metals geochemistry and ecological risk assessment in a tropical mangrove (Can Gio, Vietnam). *Chemosphere*, **219**: 365-382.

Truchet D. M., Buzzi N. S., Negro C. L., Mora M. C., Marcovecchio J. E. 2021. Integrative assessment of the ecological risk of heavy metals in a South American estuary under human pressures. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **208**: 111498.

Tue N. T., Nguyen P. T., Qua, D. M., Dung L. V., Quy T. D., Nhuan M. T., Thai N. D. 2018. Sedimentary composition and organic carbon sources in mangrove forests along the coast of northeast Vietnam. *Regional Studies in Marine Science*, **17**: 87–94.

Usman K., Al Jabri H., Abu-Dieyeh M. H., & Alsafran M. H. S. A. 2020. Comparative Assessment of Toxic Metals Bioaccumulation and the Mechanisms of Chromium (Cr) Tolerance and Uptake in *Calotropis procera*. *Frontiers in Plant Science*, **11**: 883.

Vetterlein D., Wesenberg D., Nathan P., Bräutigam A., Schierhorn A., Mattusch J., Jahn R. 2009. *Pteris vittata* - revisited: uptake of As and its speciation, impact of P, role of phytochelatin and S. *Environmental Pollution*, **157** (11): 3016-24.

Victório C. P., Santos M. S. dos, Mello M. C. de, Bento J. P. S. P., Souza M. C., Simas N. K., Arruda R. C. O. do, 2020. The presence of heavy metals in *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman ex Moldenke leaf and epicuticular wax from different mangroves around Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, **27**(19): 23714–23729.

Visoottiviset P., Francesconi K., Sridokchan W. 2002. The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land. *Environmental Pollution*, **118**(8): 453-451.

Watanabe T., Broadley M. R., Jansen S., White P. J., Takada J., Satake K., Takamatsu T., Tuah S. J., Osaki M. 2007. Evolutionary control of leaf element composition in plants. *New Phytol*, **174**: 516–523.

Weast R. C. 1984. *CRC handbook of chemistry and physics*. 64th ed. [s.l], CRC Press, Boca Raton.

Wolf H. & Rashid R. 2008. Heavy metal accumulation in *Littoraria scabra* along polluted and pristine mangrove areas of Tanzania. *Environmental Pollution*, **152**(3): 636–643.

Worthington T. & Spalding M. 2018. *Mangrove restoration potential: a global map highlighting a critical opportunity*. [S.l., s.n].

Yan Z., Sun X., Xu Y., Zhang Q., Li X. 2017. Accumulation and Tolerance of Mangroves to Heavy Metals: a Review. *Current Pollution Reports*, **3**(4): 302–317.

Yang Q., Tam N.F.Y., Wong Y.S., Luan T.G., Su W.S., Lan C.Y., Shin P.K., Cheung S.G., 2008. Potential use of mangroves as constructed wetland for municipal sewage treatment in Futian, Shenzhen, China. *Mar. Pollut. Bull.*, **57**: 735–743.

Yusuf A. A., Oloyede F. A., Bamigboye R. A. 2018. Phytoremediation potentials and effects of lead on growth of *pteris vittata* L. and *Pityrogramma calomelanos* L. (Pteridaceae: Fern). *Notulae Scientia Biologicae*, **10**(4): 540-546.