



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E
CONSERVAÇÃO

**PLANTAS DE MANGUE *Laguncularia racemosa* (L.) C. F.
Gaertn, *Rhizophora mangle* L. e *Avicennia germinans* (L.) L.
COMO BIOINDICADORAS DE CONTAMINAÇÃO POR
METAIS NO MARANHÃO**

SAMARAH CHRISTINA CANTANHEDE FERREIRA

São Luís/MA

2024

SAMARAH CHRISTINA CANTANHEDE FERREIRA

**PLANTAS DE MANGUE *Laguncularia racemosa* (L.) C. F. Gaertn,
Rhizophora mangle L. e *Avicennia germinans* (L.) L. COMO
BIOINDICADORAS DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS NO
MARANHÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Conservação da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Biodiversidade e Conservação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rachel Ann Hauser-Davis

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ilisandra Zanandrea

São Luís/MA

2024

Cantanhede Ferreira, Samarah.

PLANTAS DE MANGUE *Laguncularia racemosa* L. C. F.
Gaertn, *Rhizophora mangle* L. e *Avicennia germinans* L. L.
COMO BIOINDICADORAS DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS NO MARANHÃO
/ Samarah Cantanhede Ferreira. - 2024.
105 f.

Coorientador(a) 1: Ilisandra Zanandrea.

Orientador(a): Rachel Ann Hauser-davis.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Biodiversidade Conservação/ccbs, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís, 2024.

1. Manguezal. 2. Biomonitoramento. 3. Degradação
Ambiental. 4. Contaminação Elementar. 5. Anatomia
Foliar. I. Ann Hauser-davis, Rachel. II. Zanandrea,
Ilisandra. III. Título.

SAMARAH CHRISTINA CANTANHEDE FERREIRA

**PLANTAS DE MANGUE *Laguncularia racemosa* (L.) C. F. Gaertn,
Rhizophora mangle L. e *Avicennia germinans* (L.) L.
COMO BIOINDICADORAS DE CONTAMINAÇÃO POR
METAIS NO MARANHÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Conservação da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Biodiversidade e Conservação.

Aprovada em 16/12/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Rachel Ann Hauser-Davis
Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Ilisandra Zanandrea
Coorientadora

Prof. Dr. Antelmo Ralph Falqueto (Examinador Externo)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^ª. Dr^ª. Flávia Rebelo Mochel (Examinador Interno)
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Lucas Cardoso Marinho (Suplente)
Universidade Federal do Maranhão

Prof^ª. Dr^ª. Karena Penha (Suplente)
Universidade Estadual de Feira de Santana

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

(George Bernard Shaw)

Aos meus pais Júnior e Ana por serem tanto,
Pelo incentivo, amor e carinho, por acreditarem.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. e orientadora Rachel Davis, pela oportunidade, pelo aprendizado profissional e pessoal.

À Prof^a e coorientadora Ilisandra Zanandrea, por todo esforço, paciência, cuidado e aprendizado, Você é um exemplo de dedicação! Tenho muito orgulho de tê-la como coorientadora!

Ao Prof Lucas Marinho, por ser um exemplo de profissional e me auxiliar e puxar orelha quando foi preciso, meu muito obrigada!

À Prof^a Flavia Mochel, pelo apoio nas coletas e pelo aprendizado.

A todos os parceiros do laboratório LAFAV, que participaram direta ou indiretamente, em especial a Isa, Karine, Davi e Emerson por me ajudarem e auxiliarem para que este trabalho fosse feito, por cada corte, cada coleta, cada mapa, meu muitíssimo obrigada!

Ao Leo, meu parceiro do lab, que acompanhou cada etapa, que já chegava dizendo: “qual corte é hoje?” Leonardo, você fez e é muito, que serzinho grandioso tu és.

Aos meus amados pais Ana e Junior, pelo amor, apoio incondicional, pelo exemplo de vida, e por até hoje dizerem por aí que estou indo à escola, sou quem sou por vocês.

A minha irmã Sarah, pela convivência, pelas risadas, pelo amor com o qual me cerca, pela união e companheirismo, e por ser tanto.

Ao Anderson, meu amor, por acreditar em mim mais do que eu mesma, por toda escuta, por transformar o caos de tudo em um fardo mais leve, obrigado por me fazer rir quando mais precisava, por ser o meu parceiro e me ouvir chorar quando eu também precisava. Você fez muito!

As minhas primas, Adriene e Thamires, que me proporcionaram saídas e momentos para espairar, obrigada Kelly por nesta etapa final me auxiliar.

A minha grande amiga Ana Paula, a pessoa que mais me aconselhou, e que não importa quanto tempo passe, nada muda.

A CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os manguezais são ecossistemas de grande importância econômica, ecológica e social. Porém esses ambientes tem sido severamente contaminados por resíduos e efluentes contendo metais e metaloides. Nos tecidos vegetais, o acúmulo destes contaminantes é determinado pela sua biodisponibilidade no sedimento e pela eficiência das plantas em absorver-los e transportá-los pela raiz e tecidos vasculares. Desta forma, é fundamental investigar o impacto desses contaminantes no desenvolvimento das espécies vegetais dos manguezais. Foram selecionadas duas áreas de mangue localizadas no estado do Maranhão: [1] Praia do Mangue Seco (Município Raposa), área considerada parcialmente preservada, e [2] Porto do Itaqui (Capital São Luís), considerado um grande pólo industrial e uma das maiores áreas portuárias no Brasil. A pesquisa quantificou e analisou os diferentes metais, metaloides e biomarcadores de estresse oxidativo, buscando comparar seus efeitos a nível anatômico em folhas de *Rhizophora mangle* (Rhizophoraceae), *Laguncularia racemosa* (Combretaceae) e *Avicennia germinans* (Acanthaceae). Folhas jovens e expandidas foram coletadas *in loco*, buscando-se manter uniformização quanto ao tamanho e ausência de clorose. Em cada ponto amostral foram coletadas 10 amostras de folhas de cinco indivíduos de cada espécie para análise dos metais e biomarcadores, onde foram submetidas ao teste ANOVA e de Dunn de comparações múltiplas por meio do software livre R. Para as análises anatômicas, cinco amostras de folhas de três indivíduos de cada espécie foram coletadas, dez campos de seis indivíduos foram utilizados para medir a espessura das células e dos tecidos, as médias dos dados foram submetidas ao teste t de Student para amostras independentes por meio do programa estatístico Jamovi. Os metais e metaloides analisados foram: Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V e Zn. Observou-se diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) e teores considerados elevados de Fe, Al, Mn e Zn, principalmente em *A. germinans* e *R. mangle* em área portuária. Além disso, foram avaliados biomarcadores de estresse oxidativo, como Peróxido de hidrogênio, Glutathiona reduzida, Metalotioneína, Peroxidação lipídica e Carbonilação proteica. Observou-se altas concentrações de Metalotioneína, Glutathiona reduzida e Peróxido de hidrogênio nas três espécies em área portuária, indicando uma resposta ao estresse oxidativo, possivelmente devido as condições ambientais adversas e a contaminação por metais. Na análise anatômica foram identificadas alterações em *L. racemosa* e *R. mangle*, como aumento no limbo foliar, na epiderme superior e inferior, no parênquima paliádico e lacunoso na área do Mangue seco. Para as três espécies observou-se aumento na espessura da cutícula e densidade estomática nas folhas coletadas na área portuária, indicando assim que essas alterações anatômicas podem representar adaptações a ambientes contaminados. Investigações deste tipo são essenciais para o entendimento dos processos adaptativos de plantas de mangue em áreas poluídas e sua capacidade de fornecimento de serviços ecossistêmicos, contribuindo para a preservação e recuperação desses ecossistemas de grande valor.

Palavras-chave: Manguezal; Biomonitoramento; Degradação ambiental; contaminação elementar; anatomia foliar.

ABSTRACT

Mangroves are ecosystems of great economic, ecological and social importance. However, these environments have been severely contaminated by waste and effluents containing metals and metalloids. In plant tissues, the accumulation of these contaminants is determined by their sediment bioavailability and by plant efficiency in absorbing and transporting them through the roots and vascular tissues. Therefore, it is essential to investigate the impact of these contaminants on the development of mangrove plant species. Two mangrove areas located in the state of Maranhão were selected: [1] Mangue Seco Beach (Raposa municipality), an area considered partially preserved, and [2] the Itaqui Port (São Luís capital), considered a large industrial hub and one of the largest port areas in Brazil. The research quantified and analyzed the different metals, metalloids and oxidative stress biomarkers, seeking to compare their effects at the anatomical level in *Rhizophora mangle* (Rhizophoraceae), *Laguncularia racemosa* (Combretaceae) and *Avicennia germinans* (Acanthaceae) leaves. Young and expanded leaves were collected in loco, seeking to maintain uniformity in size and absence of chlorosis. At each sampling point, 10 leaf samples were collected from five individuals of each species for analysis of metals and biomarkers, where they were subjected to the ANOVA test and Dunn's multiple comparisons test using the free software R. For the anatomical analyses, five leaf samples from three individuals of each species were collected, ten fields from six individuals were used to measure the thickness of the cells and tissues, the data means were subjected to the Student's t-test for independent samples using the Jamovi statistical program. The analyzed metals and metalloids were: Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V and Zn. Statistically significant differences ($p < 0.05$) and high levels of Fe, Al, Mn and Zn were observed, mainly in *A. germinans* and *R. mangle* in the port area. In addition, oxidative stress biomarkers were evaluated, such as hydrogen peroxide, reduced glutathione, metallothionein, lipid peroxidation and protein carbonylation. High concentrations of metallothionein, reduced glutathione and hydrogen peroxide were observed in the three species in the port area, indicating a response to oxidative stress, possibly due to adverse environmental conditions and metal contamination. Anatomical analysis identified changes in *L. racemosa* and *R. mangle*, such as an increase in the leaf blade, upper and lower epidermis, and palisade and lacunar parenchyma in the dry mangrove area. For all three species, an increase in cuticle thickness and stomatal density was observed in the leaves collected in the potuary area, thus indicating that these anatomical changes may represent adaptations to contaminated environments. Investigations of this type are essential for understanding the adaptive processes of mangrove plants in polluted areas and their capacity to provide ecosystem services, contributing to the preservation and recovery of these highly valuable ecosystems.

Keywords: Mangrove; Biomonitoring; Environmental degradation; elemental contamination; leaf anatomy.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

abe	Abaxial epidermis
ade	Adaxial epidermis
Al	Alumínio
APP	Área de Preservação Permanente
As	Arsênio
Cd	Cádmio
Co	Cobalto
col	Collenchyma
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
cv	Cavity
dr	Druses
ERO	Espécies reativas de oxigênio
Fe	Ferro
GSH	Glutathione reduzida
GSSG	Glutathione oxidada
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
Hg	Mercúrio
hy	Hypodermis
HP	Hidroperóxidos
ICMbio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
lp	Lacunar parenchyma
LPO	Peroxidação Lipídica
lt	Lenticels
MMA	Ministério do Meio Ambiente
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MT	Metalotioneína
Ni	Níquel
ONU	Organização das Nações Unidas
Pb	Chumbo
ph	Phloem

PCO	Carbonilação proteica
pp	Palisade parenchyma
Rb	Rubídio
Sc	Escândio
sg	Salt gland
SEMAS	Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Sustentabilidade
Ti	Titânio
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
V	Venancio
vb	Vascular bundles
xy	Xylem
Zn	Zinco
xy	Xylem

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Table 1: Anatomical variables analyzed in <i>Laguncularia racemosa</i> leaves from Mangue Seco and the Itaqui Port, Maranhão, Brazil.....	38
Table 2. Anatomical variables analyzed in <i>Rhizophora mangle</i> leaves from Mangue Seco and the Itaqui Port, Maranhão, Brazil.....	40
Table 3: Anatomical variables analyzed in <i>Avicennia germinans</i> leaves from Mangue Seco and the Itaqui Port.	44

CAPÍTULO III

Tabela 1. Limites de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ) dos diferentes metais e metaloides avaliados.....	63
Tabela 2. Comparações das concentrações de metais em folhas do presente estudo com outros dados da literatura.....	66

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1.** Distribuição global de carbono azul nos ecossistemas. Fonte: The Blue Carbon Initiative.....4
- Figura 2.** Plantas de mangue com flor. **A:** *Laguncularia racemosa*; **B:** *Rhizophora mangle* e **C:** *Avicennia germinans*. Fonte: Autor.....9

CAPÍTULO II

- Fig. 1.** Sampling site of *Rhizophora mangle* L., *Avicennia germinans* (L.) L., and *Laguncularia racemosa* (L.) C.F.Gaertn. specimens at Mangue Seco beach (non-port site) and Itaqui Port (port site).....35
- Fig. 2.** Adaxial and abaxial paradermal section of *Laguncularia racemosa* from Mangue Seco (A, C) and Itaqui Port (B, D), Maranhão, Brazil. Adaxial surface (A, B); abaxial surface (C, D).....37
- Fig. 3.** Cross sections of *Laguncularia racemosa* from Mangue Seco (A,C,E) and Itaqui Port (B,D,F), Maranhão, Brazil. Cross section of a leaf blade (A,B), cross section of midrib (C,D), cross section of petiole (E,F). (**ade**: adaxial epidermis; **abe**: abaxial epidermis; **pp**: palisade parenchyma; **lp**: lacunar parenchyma; **cv**: cavity; **sg**: salt gland; **dr**: druses; **xy**: xylem; **ph**: phloem; **col**: collenchyma; **vb**: vascular bundles).....39
- Fig. 4.** Adaxial and abaxial paradermal section of *Rhizophora mangle* from Mangue Seco (A, C, E, G) and the Itaqui Port (B, D, F, H), in Maranhão, Brazil. Adaxial region (A, B, C, D), abaxial region (E, D, G, H); lenticels (lt).....41
- Fig. 5.** Cross sections of *Rhizophora mangle* from Mangue Seco (A, C, E) and the Itaqui Port (B, D, F), in Maranhão, Brazil. Cross section of leaf blade (A, B), cross section of midrib (C, D), cross section of petiole (E, F). (**ade**: adaxial epidermis; **abe**: abaxial epidermis; **hy**: hypodermis; **pp**: palisade parenchyma; **lp**: lacunar parenchyma; **sg**: salt gland; **dr**: druses; **xy**: xylem; **ph**: phloem; **col**: collenchyma; **vb**: vascular bundles).....42
- Fig. 6.** Adaxial and abaxial paradermal sections of *Avicennia germinans* occurring in Mangue Seco (A, C) and Itaqui Port (B, D), in Maranhão, Brazil. Adaxial region (A, B), abaxial region (C, D).....43
- Fig. 7.** Cross sections of *Avicennia germinans* from Mangue Seco (A,C,E) and Porto do Itaqui (B,D,F), Maranhão, Brazil. cross section of leaf blade (A,B), cross section of midrib (C,D), cross section of petiole (E,F). (**ade**: adaxial epidermis; **abe**: abaxial epidermis; **hy**: hypodermis; **pp**: palisade parenchyma; **lp**: lacunar parenchyma; **tr**: trichomes; **gl**: gall; **xy**: xylem; **ph**: phloem; **col**: collenchyma; **vb**: vascular bundles).....45

CAPÍTULO III

Figura 1: Bosques de Manguezais da Baía de São Marcos, Maranhão. A-Porto Itaqui. B-Mangue Seco. Fonte: Autor.....	61
Figura 2. Localização da Área de estudo no Porto do Itaqui e Mangue Seco, Maranhão, Brasil.....	62
Figura 3. Dados de metais e metalóides quantificados nas espécies <i>Avicennia germinans</i> , <i>Laguncularia racemosa</i> e <i>Rhizophora mangle</i> no Porto do Itaqui e Mangue Seco. Os dados estão expressos em mg kg ⁻¹ peso seco.....	65
Figura 4. Dados dos biomarcadores quantificados nas espécies <i>Avicennia germinans</i> , <i>Laguncularia racemosa</i> e <i>Rhizophora mangle</i> no Porto do Itaqui e Mangue Seco.....	67

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1. Introdução Geral	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Ecossistemas de manguezais	3
2.2. Plantas de mangue	6
2.3. Metais e metalóides	9
2.4. Estresse Oxidativo.....	11
2.4.1 Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	12
2.4.2 Metalotioneína (MT)	13
2.4.3 Glutathione reduzida (GSH).....	14
2.4.4. Carbonilação proteica (PCO)	15
2.4.5. Peroxidação lipídica (LPO)	15
3. OBJETIVOS	16
3.1. Objetivo Geral	16
3.2. Objetivo Específicos	16
REFERÊNCIAS	17
CAPÍTULO II	32
1. Introduction	33
2. Material and methods	34
2.1 Study area.....	34
2.2. Sampling.....	35
2.3 Anatomical analyses.....	36
2.4. Statistical analyses	36
3. Results	37
3.1. <i>Laguncularia racemosa</i>	37
3.2. <i>Rhizophora mangle</i>	39
3.3. <i>Avicennia germinans</i>	43
4. Discussion	45
Conclusion.....	50
References	51
CAPÍTULO III	58
<i>A ser submetido para publicação à revista Chemosphere</i>	58

1. INTRODUÇÃO	59
2. MATERIAL E MÉTODOS	60
2.1. <i>Locais de coleta</i>	60
2.2. <i>Análise de metais e metalóides</i>	62
2.3. <i>Análise de biomarcadores</i>	63
2.4. <i>Tratamento dos dados</i>	64
3. RESULTADOS	65
3.1. <i>Análise de metais e metalóides</i>	65
3.2. <i>Análise de biomarcadores</i>	67
4. DISCUSSÃO.....	69
CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	76
Considerações Finais	87
ANEXO 1	88

CAPÍTULO I

1. Introdução Geral

Os manguezais são ecossistemas costeiros essenciais para a sustentabilidade tanto dos ambientes terrestres quanto marinhos, oferecendo diversos serviços ecossistêmicos vitais para a preservação de uma ampla gama de organismos (Cavalcanti, 2022). Esses ecossistemas são essenciais para a biodiversidade, qualidade da água, estabilidade do solo e equilíbrio do microclima local (Luz e Teixeira, 2019). Além disso, são altamente produtivos e desempenham funções econômicas importantes para as comunidades ribeirinhas, sustentando a pesca comercial e artesanal. Ademais, funcionam como filtro biológico, retendo substâncias como poluentes, produzindo matéria orgânica e protegendo o litoral, formando uma barreira ao diminuir a energia das marés, ondas e ventos e, a depender dos processos físico-químicos atuantes, podem agir como proteção para a contaminação ambiental (Loureiro e Oliveira, 2019).

Entretanto, apesar de sua importância ecológica, os manguezais enfrentam crescentes ameaças devido à expansão urbana, às atividades industriais e a diversos empreendimentos, como atividades portuárias (Souza e Sampaio, 2001). Segundo o Ministério do Meio Ambiente, por exemplo, cerca de 3 mil toneladas de poluentes líquidos, incluindo rejeitos industriais contendo metais, são lançados diariamente no mar (MMA, 2002). Além disso, deposição de partículas e poluentes, resultante das atividades de urbanização e industrialização, particularmente, provocam alterações significativas em espécies de flora e fauna desses ambientes (Agoramoorthy et al., 2008, Cheraghi et al., 2013, Soares et al., 2020, Raju e Ramakrishna, 2021). Neste sentido, destaca-se a poluição em áreas portuárias, que pode resultar de diversas fontes e atividades relacionadas a operações marítimas, industriais e ao desenvolvimento urbano (Commendatore e Esteves, 2007; Grech et al., 2013, Özbay et al., 2024, Özkaynak e İçemer, 2024).

Entre os principais tipos de poluição nessas áreas, destacam-se a poluição atmosférica que constitui-se em emissões de gases e partículas provenientes de embarcações, veículos de transporte e operações industriais (Bailey e Solomon, 2004; Granziera, 2011) a poluição hídrica, onde ocorre contaminação das águas devido ao despejo de resíduos e substâncias químicas, bem como ao vazamento de óleos (Perinotto et al., 2010; Lopes et al., 2018) e outros produtos perigosos e por fim, a poluição do solo, com subsequente degradação deste, causada pelo armazenamento inadequado de grãos, minérios e produtos químicos, além de resíduos gerados por atividades portuárias (Pedrosa et al., 2008; Lima, 2023). Esses problemas podem ser exacerbados por práticas inadequadas de manejo de cargas e pela falta de regulamentação eficaz, resultando em impactos significativos para o meio ambiente e para a saúde pública (Davis e Macknight, 1990). A poluição resultante destas atividades tem gerado grande preocupação devido à sua toxicidade e persistência

de muitos contaminantes, como os metais e metalóides, particularmente, que podem acumular na biota, facilitando sua amplificação nas redes tróficas (Ahearn et al., 2004; Rainbow e Black, 2005; Rainbow, 2007).

As pressões supracitadas têm impactado negativamente a biodiversidade encontrada em manguezais, assim como a subsistência de comunidades tradicionais locais (Albuquerque et al., 2021). Assim, se torna urgente implementar ações de conservação eficazes para proteger os manguezais e os valiosos serviços que oferecem. Isto inclui estudos acerca de plantas de mangue, que apresentam seu desenvolvimento anatômico e morfológico afetados de maneira significativa por poluentes, uma vez que estão em contato constante com a atmosfera e o sedimento lamoso (Cheng et al., 2020; Perez et al., 2021, Victório et al., 2021), Estudos anatômicos, toxicológicos e bioquímicos, comparando alterações teciduais, quantificando poluentes e biomarcadores em diferentes espécies assim, se tornam fundamentais, uma vez que os manguezais são afetados por impactos que resultam na destruição total ou parcial de suas áreas devido às atividades antrópicas (Schaeffer-Novelli et al., 2002)

Neste contexto, as plantas desenvolveram sistemas antioxidantes eficientes para se protegerem dos estresses causados pelos mais diversos poluentes (Kavitha et al., 2008), incluindo metais e metalóides. Dentre as moléculas relacionadas aos sistemas antioxidantes, destaca-se a atuação de três principais proteínas de estresse oxidativo: a metalotioneína (MT), a glutathiona reduzida (GSH) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Estas moléculas podem propiciar o entendimento de alguns processos adaptativos das plantas de mangue frente a poluição por metais, responsáveis por conferirem aos manguezais a capacidade de sobreviver em áreas poluídas. A GSH e a MT, por exemplo, agem tanto contra a contaminação por metais quanto às espécies reativas de oxigênio (ERO) geradas por estes compostos, enquanto o H_2O_2 pode ser aplicado como indicativo do nível de estresse oxidativo auxiliando no sistema de defesa celular, quando em baixas concentrações, e indicativo de potenciais danos celulares quando em altas concentrações (Viana, 2012).

Além da análise das adaptações bioquímicas e toxicológicas, é igualmente essencial investigar as diferenças anatômicas, que também podem apresentar variações significativas, como alteração na espessura dos tecidos, a maior densidade estomática, aumento do índice estomático e o aumento do diâmetro da nervura central em locais submetidos a diferentes tipos de estresse ambiental (Silva et al., 2010, Deurwaerder et al., 2016, Ayala-Cortés et al., 2023, Pimentel et al., 2023). As alterações anatômicas nas plantas de mangue, portanto, funcionam como indicadores das mudanças ambientais.

No Brasil, o litoral nordestino abriga extensas áreas de manguezais, que funcionam como berçários para diversas espécies de importância ecológica e econômica. No litoral nordeste do

Brasil, destacam-se três principais gêneros de mangue: *Avicennia*, *Laguncularia* e *Rhizophora* (Mochel, 2011), ainda pouco estudadas quanto a alterações anatômicas causadas por poluentes e com relação a quantificação de metais e metalóides.

Diante do exposto, esta pesquisa tem como objetivo principal avaliar e quantificar a contaminação ambiental por metais e metalóides (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V e Zn) e associações destes com moléculas de estresse oxidativo Metalotioneína (MT), Glutationa Reduzida (GSH), Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), Carbonilação Proteica (PCO) e Peroxidação Lipídica (LPO) no processo adaptativo de uma espécie representativa de cada gênero encontrada no Maranhão: *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn (família Combretaceae), *Rhizophora mangle* L. (família Rhizophoraceae) e *Avicennia germinans* (L.) L. (família Verbenaceae) (Martins et al., 2011), analisando também a nível anatômico a região foliar dessas espécies. O presente estudo ocorreu em duas diferentes localidades no Maranhão que apresentam contaminação ambiental diferenciada, a Praia do Mangue Seco, que possui uma extensa área de manguezal, e utilizado como área parcialmente preservada, e o Porto do Itaqui, um local portuário, e sujeito a lançamentos de efluentes contaminados. Investigações deste tipo são relevantes pois contribuem no estudo de processos adaptativos de plantas de mangue em áreas poluídas em nível anatômico e bioquímico e sua capacidade de sobrevivência a diferentes níveis de metais e metalóides.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Ecossistemas de manguezais

Os manguezais ocorrem nos litorais de continentes e ilhas que suportam inundações regulares por água salgada com predomínio nas áreas tropicais e subtropicais (Soares, 2016). São sistemas ecológicos constituídos por florestas cujas árvores e arbustos crescem nas águas rasas de maré de estuários e zonas costeiras (MMA, 2018). Nestes ambientes de transição, os manguezais apresentam alta complexidade estrutural e funcional, adaptados às condições do ambiente inundável, salino, lodoso, anóxico, e pelas alterações influenciadas de origem antrópica (Schaeffer-novelli et al., 1995).

Estes ecossistemas também possuem uma notável capacidade de capturar gás carbônico, uma vez que os manguezais "sequestram" carbono não apenas das plantas que compõem o próprio ambiente, mas também de florestas adjacentes, como a Restinga, a Mata Atlântica e a Floresta Amazônica. Além disso, o carbono é proveniente das águas dos estuários, incluindo o fitoplâncton e o zooplâncton (Soares et al., 2022; Beloto et al, 2023). Os manguezais apresentam a capacidade de reter carbono em quantidades de duas a quatro vezes maiores por hectare, armazenando mais

desse gás do que a própria Floresta Amazônica (Rovai et al., 2022). Enquanto as florestas tropicais capturam e armazenam dióxido de carbono, a decomposição das folhas libera o carbono armazenado, limitando ciclos longos de armazenamento. Essa característica torna estes ambientes cruciais para a mitigação das mudanças climáticas e a preservação do meio ambiente, pois o dióxido de carbono é o principal responsável pelo efeito estufa e sua concentração na atmosfera tem aumentado significativamente (Hernandez, 2017). Estudos, de fato, indicam que, nos primeiros 100 centímetros de solo, os manguezais podem acumular até 4,3 vezes mais carbono do que outros ecossistemas (Rovai et al., 2022). Assim, os manguezais são classificados como "carbono azul" devido à sua capacidade de armazenar grandes quantidades de dióxido de carbono, característica compartilhada por ecossistemas oceânicos e costeiros, como as ervas marinhas (Carvalho, 2020).



Figura 1: Distribuição global de carbono azul nos ecossistemas. Adaptado de The Blue Carbon Initiative (2019).

Dessa maneira, a preservação dos manguezais também se torna crucial no combate ao aquecimento global, já que esses ecossistemas armazenam grandes quantidades de dióxido de carbono em sua estrutura e composição (Kauffman et al., 2018). Se não forem devidamente protegidos, há o risco de liberação significativa de carbono na atmosfera. Sendo o desmatamento uma das principais causas desse aumento de carbono na atmosfera, a perda de áreas de manguezais poderia liberar ainda mais deste gás.

Apesar da sua importância inegável, uma grande parte dos manguezais foi perdido globalmente por causa da urbanização e infraestruturas predatórias. Mundialmente, estima-se que, desde 1980, de 20% a 35% da área total de manguezais teriam sido fortemente impactadas (Valiela

et al., 2001). Por exemplo, em somente uma década (1980-1990), uma das maiores e mais ricas florestas de mangue do mundo, localizadas na Ásia, por exemplo, perdeu um terço de sua extensão por desmatamento (Giri et al., 2011).

Atualmente a área total de manguezais no mundo é estimada em aproximadamente 162.000 km² (SEMAS, 2023). Estes ambientes estão presentes em 123 países e territórios, com mais de 40% da área de manguezais do mundo localizada em apenas quatro países: Indonésia (19% do total mundial), Brasil (9%), Nigéria (7%) e México (6%) (UNESCO, 2022). As Nações Unidas Brasil (2023) destacam que o Brasil possui a segunda maior área de manguezais do mundo e a maior floresta contínua de manguezais do planeta, sendo mais de 13.000 km² de manguezais no país, o que equivale a 10 vezes a área da cidade do Rio de Janeiro.

A extensa área contínua de manguezal no Brasil localizada entre os estados do Amapá e Maranhão é conhecida como "Foz do Amazonas e seus Manguezais". Esse sítio abrange 23 unidades de conservação, tanto federais quanto estaduais, totalizando 3,8 milhões de hectares de área protegida. Reconhecida como "Área Úmida de Importância Internacional" pela Convenção de Ramsar, essa designação facilita o estabelecimento de novas parcerias, acordos de cooperação, apoio a pesquisas e a captação de recursos para projetos direcionados à preservação e conservação ambientais (ICMbio, 2024).

O Brasil é responsável pela proteção de 7,4% das áreas de manguezais do mundo, sendo que cerca de 90% dessas áreas estão protegidas por 120 unidades de conservação. Dentre essas unidades, 55 são administradas pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMbio), 46 são estaduais e 19 municipais (ICMbio, 2024). Em consonância com esse compromisso de proteção, a legislação brasileira inclui os manguezais na Lei de Proteção da Vegetação Nativa, popularmente conhecida como Código Florestal, revisada em 2012, classificando-os como Áreas de Preservação Permanente (APP) (BRASIL, Lei nº12651, de 25 de maio de 2012).

As APPs são definidas como áreas protegidas, cobertas ou não por vegetação nativa, com a função ambiental de preservação de recursos hídricos, a paisagem, a estabilidade geológica e a biodiversidade, além de facilitar o fluxo gênico da fauna e flora, proteger o solo e assegurar o bem-estar das pessoas (BRASIL, 2012). Essas áreas devem ser prioritariamente preservadas para garantir a manutenção biológica dos estuários, uma vez que abrigam plantas exclusivas dos manguezais que produzem metabólitos com propriedades químicas particulares, ainda pouco específicas. Isso sugere o potencial de descobertas de compostos com atividades biológicas desconhecidas até o momento (Bandaranayake, 2002).

As Nações Unidas proclamaram recentemente a Década da Ciência dos Oceanos para o Desenvolvimento Sustentável, a ser realizada de 2021 a 2030 (ONU, 2020). Essa iniciativa visa

fornecer apoio integral à ciência dos oceanos em ações de sustentabilidade, com o objetivo de promover a gestão dos oceanos e alcançar as metas da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável (ONU, 2020). A criação dessa década reflete a preocupação com os graves declínios na saúde dos oceanos e na biodiversidade marinha, causados pelas atividades humanas globais, como pesca excessiva, poluição química, eutrofização, destruição de habitats e invasão de espécies exóticas. Essas ações resultam em alterações na estrutura e função dos ecossistemas marinhos, comprometendo os benefícios que eles detectaram e impactando diretamente as atividades socioeconômicas, culturais e, por fim, a saúde pública (Fleming e Laws, 2006).

Diante dessa crise, a ONU destaca a necessidade urgente de desenvolver políticas de mitigação e adaptação às mudanças globais, com base em dados científicos. No entanto, a organização salienta que tanto a ciência quanto os formuladores de políticas não podem atuar de forma isolada. Assim, a implementação de abordagens multidisciplinares é essencial para enfrentar esses desafios. Os manguezais, por serem áreas críticas costeiras, estão incluídos nesses esforços de preservação oceânica. Reconhecendo a sua importância, a UNESCO (Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura) declarou, em 2022, o dia 26 de julho como o Dia Mundial de Proteção aos Manguezais.

A nível nacional, houve a iniciativa do Governo Federal, lançada em junho de 2024, que estabelece o Programa Nacional de Conservação e Uso Sustentável dos Manguezais (ProManguezal). Este programa define diretrizes e eixos de implementação, além de linhas de ação externas para a conservação, recuperação e uso sustentável dos manguezais. Vale destacar que mais de 500 mil famílias no Brasil dependem diretamente dos recursos dos manguezais para sua sobrevivência, incluindo pescadores artesanais, marisqueiras e extrativistas (MMA, 2024).

Ainda em 2024, o Ministério do Meio Ambiente, em parceria com o ICMBio, lançou o programa GEF-Mangue, com o objetivo de desenvolver e fortalecer uma rede de áreas protegidas para o ecossistema dos manguezais no Brasil. O projeto busca implementar mecanismos políticos, financeiros e regulatórios, promover o manejo ecossistêmico da pesca, coordenar instrumentos de planejamento territorial com a gestão das unidades de conservação e divulgar os valores e funções dos manguezais. Estimativas indicam que aproximadamente 25% dos manguezais brasileiros já tenham sido destruídos, assim, esta iniciativa visa estabelecer uma base sólida para a conservação e uso sustentável dos manguezais no país (MMA, 2024).

2.2. Plantas de mangue

Os manguezais são de interesse de especialistas na área de Ecofisiologia e Ecotoxicologia vegetal pela particularidade de sua vegetação, adaptados a um ecossistema costeiro de transição altamente complexo com um forte relacionamento com habitats vizinhos. As espécies

de plantas de mangue, portanto, sofrem influência de condições adversas daquelas que não são enfrentadas em plantas terrestres, sendo possível apenas devido aos diferentes mecanismos morfológicos, fisiológicos, anatômicos, e bioquímicos os quais, integrados, favorecem sua elevada produtividade (Ball, 1988; Naidoo et al., 2002; Parida et al., 2004; Barr et al., 2009).

As plantas de mangue possuem diversas características especializadas que as permitem sobreviver em ambientes desafiadores, como substratos lodosos, compreendendo uma mistura de lama e areia, variações de salinidade, períodos de inundação e dessecação, além de apresentarem baixa disponibilidade de oxigênio (Walsh, 1974; Ball, 1988; Tue et al., 2012). Entre as adaptações mais notáveis estão as raízes-escora, conhecidas como rizóforos, as raízes adventícias e as raízes pneumatóforas, que auxiliam na respiração (Pereira Filho e Alves, 1999). As raízes pneumatóforas possuem geotropismo negativo, permitindo que as plantas captam oxigênio do ar, essencial para sua sobrevivência em solos saturados. Além disso, existem as raízes radiais (subterrâneas) que desempenham um papel fundamental na sustentação de árvores de mangue, ajudando a estabilizá-las em substratos pouco consolidados. Essas adaptações garantem que as plantas de mangue prosperem em condições extremas (ICMbio 2018).

Além de adaptações para conviver com ambientes salinos – filtragem de sal pelas raízes nutritivas e excreção de sal pelas folhas, as espécies vegetais típicas de mangue apresentam ainda aspectos reprodutivos característicos, como a viviparidade, onde o fruto germina na árvore-mãe e, quando está maduro, é liberado como propágulo, já apresentando radícula e cotilédones. Espécies típicas de mangue têm seus propágulos dispersos em meio aquático (diásporos), além de serem consideradas halófitas facultativas, pois também podem conviver com ambientes de água doce (ICMbio 2018).

Além de estarem distribuídas em ambientes naturalmente desafiadores, às plantas de mangue também precisam lidar com estressores externos, devido à sua distribuição costeira e proximidade de centros urbanos, estando assim, frequentemente expostos à poluição, principalmente por metais e metalóides (Peters et al., 1997; Defew et al., 2005), os quais são recalcitrantes e se acumulam em partículas suspensas e sedimentos em tecidos radicular e foliar (Silva, 1990; Silva, 1998; Ramos, 2007; Zhao et al., 2012; Abou Seedo et al., 2017; Campos, 2018; Gu, 2020). A contaminação por altos níveis de metais e metalóides em plantas de mangues tem sido relatada em diversas regiões do globo (Defew et al., 2005; Silva et al., 2006; MacFarlane et al., 2007; Huang e Wang, 2010), com a biodisponibilidade e toxicidade destes contaminantes sendo influenciadas por diversos fatores, como a salinidade, pH, potencial redox, teor de matéria orgânica e a biota residente (Martin et al., 2006; Morrissey e Guerinot, 2009).

A maioria das plantas é sensível a concentrações de metais e metalóides que superam os níveis típicos encontrados no solo (Ross, 1994; Markert, 1998), tornando-as eficazes como

bioindicadores de poluição. A principal via de absorção de metais pelas plantas ocorre através das raízes (Kabata-Pendias, 1984), embora outros tecidos, como folhas, também possam desempenhar um papel importante nesse processo. Essa capacidade de bioacumulação de metais e metalóides pode ser utilizada para monitorar a saúde do solo e identificar áreas contaminadas, fornecendo uma compreensão valiosa da dinâmica de poluição em manguezais para a gestão ambiental e a conservação de ecossistemas.

As florestas de mangue do litoral brasileiro são compostas por três famílias botânicas: Rhizophoraceae, Acanthaceae e Combretaceae (Barros et al., 2000). Especificamente as espécies arbóreas existentes nos manguezais do litoral maranhense são: *Rhizophora mangle* L., *Rhizophora racemosa* GFW Mey., e *Rhizophora harrisonii* Leechm., que compõem espécies conhecidas como mangue vermelho; *Avicennia germinans* (L.) L., e *Avicennia shaueriana* Stapf & Leechm. ex Moldenke., conhecidas como mangue siriba ou negro; *Languncularia racemosa* (L.) Gaertn., conhecida como tinteira ou mangue branco e *Conocarpus erectus* L., o mangue de botão. Todas estas sete espécies ocorrem no Maranhão, Pará e Amapá, que juntos formam a costa amazônica (Mochel, 2011).

Três destas espécies se destacam (Figura 3). A *Rhizophora mangle* é chamada comumente de mangue vermelho por possuir uma substância em sua casca, o tanino, que produz uma cor avermelhada. Possui raízes caulinares de sustentação e estabilidade chamadas de rizóforos, que é garantida por meio de ramificações que se formam da penetração de cada um desses rizóforos no substrato, elas crescem a partir do caule em direção ao solo e possuem lenticelas que auxiliam na respiração da planta ao permitir a troca gasosa (ICMbio 2018). A *Avicennia germinans* é chamada comumente de mangue preto. Seu sistema de raízes difere do mangue-vermelho, pois apresenta um sistema de raízes radiais que crescem horizontalmente abaixo do substrato, formando uma base de sustentação para a árvore. Dessas raízes radiais surgem os pneumatóforos, raízes modificadas que crescem verticalmente, saindo do sedimento e expondo-se ao ar. Tal adaptação está relacionada às trocas gasosas necessárias à sobrevivência da árvore em um sedimento pouco oxigenado. Suas folhas acumulam cristais de sódio como forma de expelir o sal absorvido da água da maré (ICMbio 2018). Finalmente, a *Laguncularia racemosa* é chamada de mangue branco ou tinteira. Esta espécie possui uma característica que a diferencia das demais, são as glândulas não funcionais na base da folha, esta, por sua vez possui pecíolos avermelhados. Suas raízes são do tipo radiais semelhante a *A. germinans*, porém com pneumatóforos menores e em menor quantidade (ICMbio 2018).

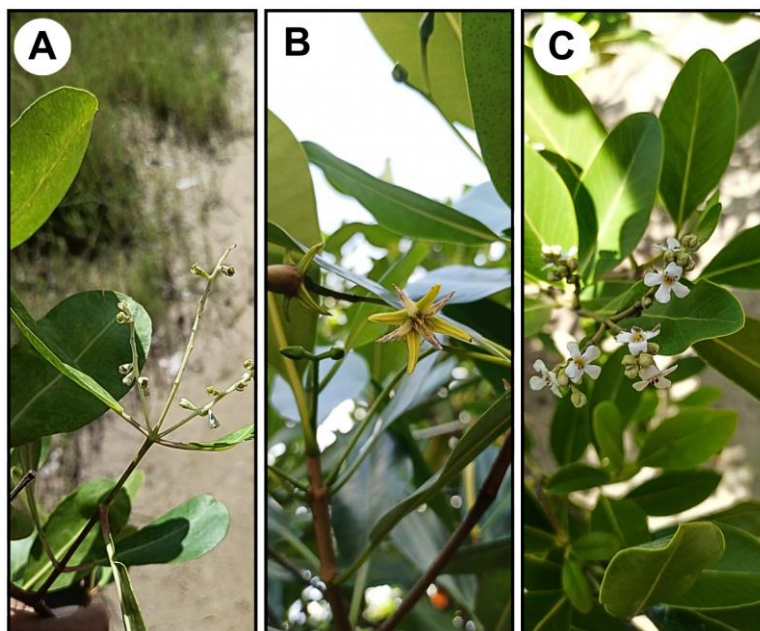


Figura 2. Plantas de mangue com flor. A: *Laguncularia racemosa*; B: *Rhizophora mangle* e C: *Avicennia germinans*. Fonte: Autor.

Como supracitado, além de adaptações naturais ao ecossistema em que vivem, as plantas de mangue também precisam enfrentar a crescente influência antrópica, como a deposição de efluentes contaminados e a presença de metais. Essas ameaças ambientais exigem que as plantas de mangue desenvolvam mecanismos adicionais de tolerância e resistência. Assim sendo, os mangues demonstraram sequestrar efetivamente metais em sedimentos por meio da liberação de oxigênio pelas raízes para aliviar os efeitos tóxicos da condição anaeróbica dos sedimentos, levando à precipitação de oxi-hidróxidos de ferro que se ligaram aos metais e restringiram sua mobilidade (Castro et al., 2022). No entanto, a reciclagem, redistribuição e remediação de metais e metalóides através dos manguezais são complexas e de extrema importância (Fernández-Cadena et al., 2020).

Estes poluentes também podem ser transportados por longas distâncias, representando desafios globais (Teuchies et al., 2020). Os caminhos e efeitos prejudiciais do transporte de metais, bem como a importância dos manguezais como bioindicadores, biofiltros e bioacumuladores para monitoramento, remediação e acumulação de poluentes em ecossistemas costeiros têm sido estudados em pesquisas anteriores, embora sejam ainda escassos no Brasil (Gupta et al., 2021; Yadav et al., 2023). Sob tais condições, os poluentes têm uma profunda influência na fisiologia e anatomia do manguezal.

2.3. Metais e metalóides

Os metais ocorrem espontaneamente na crosta terrestre e podem ser subdivididos como essenciais, agindo como nutrientes, ou não-essenciais, sendo muitos deles tóxicos (Broadley et al., 2012). As principais fontes desses elementos no ambiente aquático são de origem antrópica e envolvem o descarte de efluentes de esgotos, incineração de lixo, atividades de mineração, produção de ferro e aço, emissões atmosféricas, drenagem de água subterrânea contaminada, usos agrícolas de pesticidas e fungicidas e a presença de tintas antiincrustantes, utilizadas em portos e marinas (Carvalho, 1992; Soares et al., 1999; Sá, 2003; Jesus et al., 2004; Neto et al., 2005; Yang e Rose, 2005; Cesário, 2007; Abdallah, 2008; Bellotto et al., 2009; Oliveira e Marins, 2011; Ferreira et al., 2013), assim como o descarte inadequado de rejeitos no meio ambiente (Silva, 2006).

Metais e metalóides são elementos químicos com alta reatividade, que podem ser rapidamente depositados em sedimento ou incorporados por organismos (Falqueto, 2008). No sedimento ligam-se a carbonatos, sulfatos e elementos orgânicos, entre outros, constituindo complexos que podem ser liberados para o ambiente aquático por meio de sistemas de remobilização (Hirose, 2006). Fatores como pH, salinidade, potencial redox, teor de carbono orgânico e processos biológicos desempenham um papel crucial na mobilidade e disseminação de metais em sedimentos de manguezais (Kulkarni et al., 2018). No entanto, a manipulação contínua desses ecossistemas, impulsionada pelo desenvolvimento costeiro, provoca alterações nas configurações físico-químicas que regulam o equilíbrio ambiental. Essas mudanças não apenas comprometem a dinâmica do ecossistema, mas também intensificam a transferência trófica de contaminantes, afetando diversos organismos (Kelderman et al., 2000).

A entrada de metais potencialmente tóxicos nos organismos pode ocorrer por contato e/ou absorção (Peppler e Ahearn, 2003; Ahearn et al., 2004). Inúmeros destes contaminantes apresentam efeitos adversos, como o arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e zinco (Zn), relacionados com poluição e toxicidade (Guimarães, 2008), dentre outros. O Pb, por exemplo, provoca efeitos adversos à biota, incluindo aqueles relacionados à sobrevivência, crescimento, reprodução, desenvolvimento, comportamento, aprendizagem e metabolismo (Eisler, 2009). O Hg é considerado o metal mais tóxico, principalmente em sua forma metilada, causando efeitos adversos relacionados a reprodução e crescimento de organismos aquáticos (Eisler, 2009), possuindo também alta mobilidade e afinidade com matéria orgânica, além de grande capacidade de biomagnificação (Seixas et al., 2009). Por fim, o As é um metalóide que apresenta diversos estados de oxidação e sua disponibilidade e toxicidade variam de acordo com essas propriedades químicas (Eisler, 2009).

Muitos elementos, porém, apresentam toxicidade mesmo sendo essenciais. O Cu, por exemplo, é um metal que tem um significativo papel fisiológico nas plantas, atuando nos processos

de fotossíntese, respiração, transporte de elétrons, biossíntese da parede celular, dentre outros (Neto et al., 2022). O Zn também atua em funções de nutrição em plantas e na formação de enzimas e proteínas (Epstein e Bloom, 2006; Malavolta, 2006). Outros elementos como o cobalto (Co), ferro (Fe), alumínio (Al), escândio (Sc), manganês (Mn) e níquel (Ni) também são essenciais no crescimento e atividades metabólicas das plantas, porém se encontram no limite entre ser essencial e tóxico (Eisler, 2009).

Determinar apenas as concentrações de metais em plantas e no solo/sedimento circundante não é, porém, suficiente para fornecer informações conclusivas sobre a interação destes contaminantes com a biota. Neste sentido, por estarem em contato com uma gama de poluentes ao longo de sua evolução, as plantas desenvolveram sistemas eficientes para se protegerem dos estresses causados pelos mais diversos poluentes, incluindo os metais e metalóides (Júnior et al., 2008; Andrade, 2009, Pio et al., 2013; Abreu et al., 2021). Dessa maneira, pesquisadores optam cada vez mais por estudos integrados avaliando as concentrações de metais e suas associações com fisiologia e anatomia de plantas (Jogawat et al., 2021; El-Okkiah et al., 2022; Gao et al., 2022), permitindo compreender as respostas de espécies vegetais a estressores ambientais.

2.4. Estresse Oxidativo

Uma das abordagens mais eficazes para avaliar os efeitos potenciais dos metais sobre a saúde dos organismos é a análise de biomarcadores associados ao estresse oxidativo. Esta reação ocorre devido a uma instabilidade entre a produção de compostos oxidantes e a eficácia dos sistemas de defesa antioxidante do organismo. A formação de radicais livres e/ou espécies reativas não-reativas é um processo automático consequente do metabolismo do oxigênio, sendo a mitocôndria, por meio da cadeia transportadora de elétrons, a principal fonte dessas espécies reativas. O sistema de defesa antioxidante desempenha um papel crucial na prevenção ou redução dos danos provocados pela ação deletéria dos radicais livres e espécies reativas. Esse sistema, usualmente, é dividido em enzimático (superóxido dismutase, catalase e glutathione peroxidase) e não-enzimático. No último caso, é constituído por grande variedade de substâncias antioxidantes, que podem ter origem endógena ou dietética (Ferreira e Matsubara, 1997; Barbosa et al., 2010).

As plantas enfrentam frequentes estressores ambientais que influenciam seu crescimento, desenvolvimento e produtividade (Santos e Machado, 2007). Esses diversos tensores estimulam uma ampla gama de respostas, desde alterações na expressão gênica e no metabolismo celular até modificações nas taxas de crescimento e na produção de biomassa. O estresse oxidativo, em particular, estimula a biossíntese de componentes antioxidantes e aumenta a atividade de enzimas antioxidantes. Entretanto, no estágio inicial do estresse, é comum ocorrer uma redução na atividade

de algumas dessas enzimas, o que pode contribuir para o aumento das espécies reativas de oxigênio (ERO) (Foreman et al., 2003).

ERO são sobretudo, subprodutos do metabolismo celular regular, mas podem ser gerados com a destruição do sistema de transporte de elétrons durante condições de estresse. O principal ponto de produção de ERO na célula durante o estresse são as organelas com alta atividade de oxidação metabólica ou com fluxo de elétrons como: cloroplastos e mitocôndrias. Nos cloroplastos, a formação de ERO está relacionada com eventos da fotossíntese, já nas mitocôndrias este assunto recebeu pouca atenção no passado, mas dados recentes sugerem que tais organelas podem ser fontes de ERO sobre condições de estresse específicas (Dat et al., 2000; Mittler et al., 2004).

Em espécies vegetais, a produção de ERO é favorecida por várias fontes ambientais de estresse tais como níveis elevados de luminosidade e temperatura, estresse hídrico, metais, alta concentração de sais, radiação UV, poluição do ar, herbicidas, estresse físico e mecânico e como resposta a estresses bióticos, tais como o ataque de patógenos (Mallick e Raí, 1999).

As enzimas antioxidantes desempenham um papel essencial na proteção das células e de seus compartimentos subcelulares contra os efeitos citotóxicos dos EROs. Além disso, elas estão envolvidas em diversas reações que integram os mecanismos de sinalização de defesa das plantas. A concentração e a atividade dessas enzimas estão diretamente associadas a processos fisiológicos cruciais, que incluem a sinalização celular, a defesa contra patógenos e a adaptação ao estresse oxidativo. Dessa forma, compreender o papel dessas enzimas é fundamental para elucidar os mecanismos de defesa vegetal e os impactos dos estresses ambientais na fisiologia das plantas.

Destacam-se cinco principais biomarcadores de estresse oxidativo, que ocorre quando há um desbalanço entre os sistemas de defesa antioxidantes e espécies reativas de oxigênio (EROs) (Panda, 2005), a saber, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a metalotioneína (MT), a glutathiona reduzida (GSH), carbonilação protéica (PCO) e peroxidação Lipídica (LPO).

2.4.1 Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

Como uma espécie reativa de oxigênio, o H_2O_2 tem recebido muita atenção nas últimas décadas. Recentemente, o H_2O_2 também demonstrou atuação como um regulador-chave em uma ampla gama de processos fisiológicos, como senescência, fotorrespiração, fotossíntese, movimento estomático, ciclo celular e crescimento e desenvolvimento (Noctor e Foyer 1998; Foreman et al., 2003; Mittler et al., 2004 ; Peng et al., 2005; Bright et al., 2006). Amplas evidências provaram que o H_2O_2 executa um papel significativo em plantas sob condições ambientais severas, que incluem vários estresses bióticos e abióticos (Dat et al., 2000).

A literatura tem atribuído um comportamento duplo ao H_2O_2 no ambiente celular, pois, quando em altas concentrações, este ERO é um forte oxidante que pode causar danos às células. Já em baixas concentrações, esta molécula pode atuar como molécula sinalizadora, atuando em diversos sistemas de resgate, defesa e resistência em plantas. (Mittler et al., 2004; Quan et al., 2008). Manter a concentração de H_2O_2 em um nível apropriado pode promover o desenvolvimento da planta e reforçar a resistência a estressores ambientais (Quan et al., 2008).

Durante o metabolismo oxidativo das células de seres vivos aeróbios, são formadas espécies químicas com elétrons livres, com alto poder reativo, os chamados radicais livres. Na utilização do oxigênio, são formados radicais livres como o ânion superóxido ($O_2^{\cdot-}$), o H_2O_2 e o radical hidroxila ($OH^{\cdot}$). Os radicais livres têm a propriedade de reagir com biomoléculas, degradando-as, de forma a perderem sua funcionalidade (Pryor, 1987,1994). Nessa condição, uma das estruturas que podem ser danificadas é a membrana lipídica, formando os hidroperóxidos (HP), pelo processo de peroxidação lipídica (LPO).

Na diminuição dos efeitos protetores, no aumento da produção dos radicais livres ou na junção de ambos, a célula fica exposta aos efeitos do estresse oxidativo que acarretará em danos às macromoléculas celulares como o DNA, as proteínas e os lipídios, inclusive com danos à membrana celular (Biesalski, 2000; Klatt e Lamas, 2000).

Dentre as EROs existentes, a literatura tem apontado que o H_2O_2 parece ser a espécie que mais se adapta a esta dualidade, ou seja, possui a habilidade de se comportar ora como agente oxidante e ora ativando processos de defesa no ambiente celular. Isso ocorre pois, quando comparada às outras moléculas, estes compostos são altamente estáveis, possuindo uma meia vida longa e, devido ao seu pequeno tamanho, é capaz de atravessar membranas celulares com facilidade (Hung et al., 2005; Araújo, 2020). Estas características combinadas possibilitam que tal molécula percorra grandes distâncias dentro dos organismos (Araújo, 2020) e, deste modo, apresenta maior facilidade espacial para atuarem como agentes sinalizadores. Há diversos estudos em plantas com associação da ação ao H_2O_2 (Cho e Seo, 2005)

2.4.2 Metalotioneína (MT)

Além das plantas possuírem sistema enzimático de proteção, contra efeitos danosos causados por poluentes, estas também possuem um sistema de defesa constituído de moléculas não enzimáticas, como a metalotioneína (MT). A presença de íons metálicos livres, tanto essenciais quanto tóxicos no citoplasma, bem como associado a organelas celulares, pode induzir significativamente a metalotioneína (Viarengo et al., 1999; Cajaraville et al., 2000).

A função das metalotioneínas em plantas é ainda estudada, mas as evidências indicam que elas possuem um papel importante na homeostase de metais essenciais, como zinco e cobre,

provavelmente associadas com transporte (Nordberg, 1998; Kagi, 1998; Cozza et al., 2006; Melendez et al., 2012; Fiúza e Hauser-Davis, 2014), assim como também de elementos tóxicos não essenciais, como cádmio (Roosens et al. 2004; Zimeri et al. 2005). Há diversos estudos em plantas com associação a ação da metalotioneína, pois sua concentração nos tecidos aumenta após a exposição aos metais ou condições de estresse (Guo et al., 2003; Mir et al., 2004; Pedrete, 2018; Raychaudhuri, et al., 2021).

2.4.3 Glutathiona reduzida (GSH)

A glutathiona é um tripeptídeo (cisteína, glicina e ácido glutâmico) que apresenta enxofre reduzido em sua molécula. A sua forma reduzida, a GSH é reconhecida como um forte antioxidante solúvel em água e considerada o único tiol não-protéico em espécies aeróbias (Rover et al., 2001; Araújo, 2020).

Assim como ocorre com a MT, a GSH também é composta por cisteína e, por isso, apresenta grupos tióis (R-SH) em sua molécula. A reatividade química do grupo tiol, faz com que a GSH seja particularmente adequada para reagir com diversos compostos do organismo, principalmente ERO e se associar a metais (Yadav, 2010). Isto, em conjunto com sua estabilidade relativa e alta solubilidade em água, faz com que a glutathiona seja um composto bioquímico ideal para proteger organismos expostos contra o estresse oxidativo, e possíveis danos celulares. (Noctor e Foyer, 2005; Zaffagnini et al., 2019; Considine e Foyer, 2021).

Nesse contexto, diversos estudos vêm sendo realizados indicando que a exposição de plantas a altos níveis de metais pesados induz ERO, direta ou indiretamente, influenciando processos metabólicos. A GSH participa do controle do nível de H_2O_2 das células vegetais (Foyer e Noctor, 2005; HongBo et al., 2005). A mudança na proporção de sua forma reduzida (GSH) para oxidada (GSSG) durante a degradação de H_2O_2 é importante em certas vias de sinalização redox (Millar et al., 2003). Foi sugerido que a proporção GSH/GSSG, um indicativo do equilíbrio redox celular, pode estar envolvida na percepção de ERO.

Além disso, a GSH desempenha um papel fundamental em muitos processos de desintoxicação celular de xenobióticos e metais pesados. A GSH faz isso por ativação prévia e conjugação com tais compostos (Marrs, 1996; Alfenito et al., 1998). A conjugação do GSH com tais moléculas é governada pela glutathiona S -transferase (Edwards et al., 2000; Edwards e Dixon, 2005). Os conjugados são posteriormente transportados para o vacúolo e protegem a célula vegetal de seus efeitos nocivos (Klein et al., 2006 , Yazaki, 2006). Mas o uso massivo de GSH reduzido na desintoxicação de xenobióticos ou metais resulta, pelo menos transitoriamente, na diminuição do conteúdo de GSH citosólico. Isso afeta diretamente o potencial redox do GSH/GSSG, gerando um sinal redox em células expostas ao estresse (Nocito et al., 2006). Consequentemente, qualquer

atualização massiva dos processos de desintoxicação baseados em GSH impactará no equilíbrio redox celular. Portanto, sob tais circunstâncias, a manutenção da proporção GSH/GSSG se torna muito crucial para a sobrevivência das plantas. Desta forma, o estudo de biomarcadores de estresse oxidativo em plantas é essencial, sendo citados a seguir outros.

2.4.4. Carbonilação proteica (PCO)

A carbonilação proteica pode ser usada como um marcador específico para medir o estresse oxidativo. Esta é a principal modificação nas proteínas, decorrente da ação das ERO, relacionando-se com a oxidação de aminoácidos que produz derivados carbonilados altamente reativos (Dalle-donne et al., 2006). A carbonilação está ligada a processos que formam cetonas e/ou aldeídos que reagem com o DNPH (2,4-dinitrofenilhidrazina) para formar compostos detectáveis por meio da espectrofotometria (Requena et al., 2001; Sinhorin et al., 2014). Os níveis de carbonilação protéica podem ser utilizados como biomarcadores em diversos organismos sujeitos a estressores (Jamel et al, 2010; Menezes et al., 2011; Araújo, 2020), inclusive plantas (Bai et al., 2011).

Estudos recentes relataram a carbonilação de proteínas sendo induzida por sal, um tipo de oxidação de proteínas que pode ser promovida por ERO, sugerindo que os padrões de carbonilação de proteínas e S-nitrosilação são indicadores moleculares específicos do vigor da planta sob condições estressantes (Tanou et al., 2009, 2010). Bai et al. (2011) também observaram concentrações elevadas de carbonilação proteica em plantas sob estresse. Essas descobertas indicam que as modificações de proteínas por carbonilação são novas maneiras para as plantas responderem ao estresse ambiental.

2.4.5. Peroxidação lipídica (LPO)

A produção de EROS pode iniciar o processo de peroxidação lipídica nas membranas celulares, formando hidroperóxidos de lipídeos. Esta etapa faz parte do metabolismo celular e exerce importante função na regulação do processo de renovação das membranas (Halliwell et al., 1991). A peroxidação de lipídeos de membrana é um dos eventos mais significativos do estresse oxidativo, porque causa a diminuição da fluidez, modificações de permeabilidade iônica e de outras funções associadas às membranas (Queiroz et al., 1998, 2002; Aziz e Larher, 1998). Os eventos bioquímicos resultantes de diminuição da fluidez das membranas incluem a interferência nas funções das proteínas, a redução do suprimento de energia, a perda de compartimentalização, a liberação acentuada de íons e outros processos que rompem o metabolismo normal, como por exemplo íons metais de transição, e levam ao desbalanço e perda das funções essenciais (Aziz e Larher, 1998).

Em situações de estresse oxidativo, entretanto, a LPO induz alteração de permeabilidade e fluxo iônico das membranas, o que promove a perda da seletividade para a entrada e saída de nutrientes e substâncias tóxicas à célula, além de comprometer componentes da matriz extracelular (Vaca et al., 1998). Deste modo, o processo de LPO representa um evento citotóxico primário que desencadeia diversas injúrias às células, ocasionando destruição da estrutura da membrana e de mecanismos de troca de metabólitos, o que leva a apoptose celular (Benzie, 1996; Göbel e Feussner, 2009).

O estudo deste dano celular em plantas pode ser associado a diversos tensores, como estresse hídrico, encharcamento, patógenos, senescência, estresse salino, e metais (Hurng e Kao, 1994; Yan et al., 1996; Queiroz et al., 2002; Bor et al., 2003; Boscolo et al., 2003; Lopes et al., 2005; Rolão, 2010; Quadros, 2019)

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Avaliar a contaminação ambiental por metais e metalóides e suas relações com alterações anatômicas e biomarcadores de estresse oxidativo em folhas jovens de mangue, apresentando poluição aquática diferencial a metais nas espécies *L. racemosa*, *R. mangle* e *A. germinans* em diferentes mangues no Maranhão.

3.2. Objetivo Específicos

- Determinar as concentrações de metais e metalóides em folhas de *L. racemosa*, *R. mangle* e *A. germinans* nos locais investigados;
- Determinar as concentrações de Metalotioneína, Glutathione Reduzida, Peróxido de Hidrogênio, Carbonilação Proteica e Peroxidação Lipídica nas folhas da *L. racemosa* e *R. mangle* e *A. germinans*;
- Realizar estudos anatômicos em tecidos foliares da *L. racemosa*, *R. mangle* e *A. germinans*
- Comparar as respostas anatômicas entre as plantas de mangue *L. racemosa*, *R. mangle* e *A. germinans* nos diferentes locais analisados.

REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, M. A. M. Trace element levels in some commercially valuable fish species from coastal waters of Mediterranean Sea, Egypt. **Journal of Marine Systems**, v. 73, n. 1-2, p. 114–122, set. 2008.
- ABOU SEEDO, K. et al. Assessing Heavy Metals Accumulation in the Leaves and Sediments of Urban Mangroves (*Avicennia marina* (Forsk.) Vierh.) in Bahrain. **International Journal of Ecology**, v. 2017, p. 1–8, 2017.
- ABREU, M. G. P. et al. Tolerância e eficiência de rizóbios nativos de área de mineração de manganês no desenvolvimento de *Vigna unguiculata* L. (Walp.) / Tolerance and efficiency of native rhizobia from the manganese mining area in the development of *Vigna unguiculata* L. (Walp.). **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 4, p. 40354–40375, 19 abr. 2021.
- ALBUQUERQUE, R., SANTOS, M., MAIA, R. Estratégias para Educação Ambiental sobre o ecossistema manguezal na Educação Básica. **Revista Brasileira de Educação Ambiental (RevBEA)**, v. 16, n. 5, p. 115–133, 1 out. 2021.
- ALFENITO, M. R. et al. Functional Complementation of Anthocyanin Sequestration in the Vacuole by Widely Divergent Glutathione S-Transferases. **The Plant Cell**, v. 10, n. 7, p. 1135–1149, 1 jul. 1998.
- AGORAMOORTHY, G., CHEN, F.-A., HSU, M. J. Threat of heavy metal pollution in halophytic and mangrove plants of Tamil Nadu, India. **Environmental Pollution**, v. 155, n. 2, p. 320–326, set. 2008.
- AHEARN, G. A., MANDAL, P. K., MANDAL, A. Mechanisms of heavy-metal sequestration and detoxification in crustaceans: a review. **Journal of Comparative Physiology B**, v. 174, n. 6, 9 jul. 2004.
- ANDRADE, M. G. DE et al. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II - formas e disponibilidade para plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 6, p. 1889–1898, dez. 2009.
- ARAUJO, G. S. et al. Metal-Associated Biomarker Responses in Crabs from a Marine Protected Area in Southeastern Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 78, n. 3, p. 463–477, 7 fev. 2020.
- AYALA-CORTÉS M., BARRERA-HUERTAS H.A., SEDEÑO-DÍAZ J.E., & LÓPEZ-LÓPEZ E. Impact of particulate matter (PM10 and PM2. 5) from a thermoelectric power plant on morpho-functional traits of *Rhizophora mangle* L. leaves. **Forests**, v.14: 976, 9 mai. 2023
- AZIZ, A., LARHER, F. Osmotic stress induced changes in lipid composition and peroxidation in leaf discs of *Brassica napus* L. **Journal of Plant Physiology**, v. 153, n. 5-6, p. 754–762, jan. 1998.

BAILEY, D., SOLOMON, G. Pollution prevention at ports: clearing the air. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, n. 7-8, p. 749–774, out. 2004.

BAI, X. et al. Nitric Oxide Enhances Desiccation Tolerance of Recalcitrant *Antiaris toxicaria* Seeds via Protein S-Nitrosylation and Carbonylation. **PLoS ONE**, v. 6, n. 6, p. e20714, 2 jun. 2011.

BALL, M. Ecophysiology of mangroves. **Trees**, v. 2, n. 3, nov. 1988.

BALL, M.C. Salinity tolerance in the mangroves *Aegiceras corniculatum* and *Avicennia marina*. I -Water use in relation to growth, carbon partitioning and salt balance. **Australian Journal of Plant Physiology**. v. 15, n. 3, p. 447–464, 1988.

BANDARANAYAKE, W. M. Bioactivities, bioactive compounds and chemical constituents of mangrove plants. **Wetlands Ecology and Management**, v. 10, n. 6, p. 421-452, 2002.

BARBOSA, K. B. F. et al. Estresse oxidativo: conceito, implicações e fatores modulatórios. **Revista de nutrição**. v.23, p. 629-643.2010.

BARR, J. G. et al. Physiological responses of red mangroves to the climate in the Florida Everglades. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 114, n. G2, p. n/a-n/a, 1 maio 2009.

BARROS, H. D., ESKINAZI-LEÇA, E., MACEDO, S. J., & LIMA, T. Gerenciamento participativo de estuários e manguezais. **Editores Universitários da UFPE, Recife**, p. 07-38. 2000.

BELOTO, N. et al. Blue carbon stock heterogeneity in Brazilian mangrove forests: A systematic review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 197, p. 115694, 1 dez. 2023.

BELLOTTO, V. R., KUROSHIMA, K. N., & CECANHO, F. Poluentes no ambiente estuarino e efeitos da atividade de dragagem. Estuário do Rio Itajaí-Açu, Santa Catarina: caracterização ambiental e alterações antrópicas. Itajaí: UNIVALI, Cap, 7, p.105-126. 2009.

BENZIE IFF. Lipid peroxidation: a review of causes, consequences, measurements and dietary influences. **International J Food Scie Nutr**.v.47p.233-261. 1996.

BIESALSKI, H. K. The role of antioxidants in nutritional support. **Nutrition**, v. 16, n. 7-8, p. 593-596, 2000.

BOR, M., ÖZDEMİR, F., & TÜRKAN, I. The effect of salt stress on lipid peroxidation and antioxidants in leaves of sugar beet *Beta vulgaris* L. and wild beet *Beta maritima* L. **Plant science**. v. 164.n.1.p. 77-84. 2003.

BOSCOLO, P. R. S., MENOSSE, M., JORGE, R. A. Aluminum-induced stress oxidative in maize. **Phytochemistry, Oxford**, v. 62, n. 2, p. 181-189. 2003.

BRASIL. Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. Código Florestal - Portal Embrapa. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/codigoflorestal>>. Acesso em 16 out 2024.

BRIGHT. J., DESIKAN R., HANCOCK J.T., WEIR I.S., NEILL S.J. A geração de NO induzida por ABA e o fechamento estomático em *Arabidopsis* dependem da síntese de H₂O₂. **Plant J.** v.45.p. 113 – 122. 2006.

BROADLEY, M. et al. Function of nutrients: micronutrients. In Marschner's mineral nutrition of higher plants. **Academic Press**, p. 191-248. 2012.

CAJARAVILLE M.P. et al. The use of biomarker to assess the impact of pollution in costal environment of the Iberian Peninsula: a practical approach. **The Science of the Total Environment**. v. 247, p. 295- 311.2000.

CAMPOS, Caroline Quenupe. Efeitos da salinidade no acúmulo de metais pesados e nas características anatômicas, fisiológicas e bioquímicas em plantas do manguezal. Orientadora: Camilla Rozindo Dias Milanez. 2018.60f. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) - Centro de Ciências humanas e naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

CARVALHO, C. E. Heavy metals in the Guanabara Bay biota: why such low concentrations. 1992.

CARVALHO, N. B. Ecossistemas de carbono azul e as sinergias entre medidas de mitigação e adaptação às mudanças climáticas e eventos extremos: o caso dos manguezais da baía de sepetiba-rj. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.2020.

CASTRO, E. et al. Retention and vertical distribution of heavy metals in mangrove sediments of the protected area swamp of Mallorquin, Colombian Caribbean. **Regional Studies in Marine Science**, v. 49, p. 102072, jan. 2022.

CAVALCANTI, L. B. M. A proteção da zona costeira e a conservação da biodiversidade marinha no contexto de planejamento integrado urbano sustentável. **Revista do Ministério Público de Contas do Estado do Paraná**, v. 9. n. 16, p.125-137.2022.

CHENG, H. et al. Mixture of Pb, Zn and Cu on root permeability and radial oxygen loss in the mangrove *Bruguiera gymnorhiza*. **Ecotoxicology**, v. 29, n. 6, p. 691–697, 29 maio 2020.

CHERAGHI, M., SAFAHIEH, A., DADOLAH SOHRAB, A., & DORAGHI, A. Determination of heavy metals concentrations in the Mangroves (*Avicennia marina*) and sediments of Imam Khomeini Port. **Journal of Oceanography**, v.4.n.14, p.19-25, 23 nov 2013.

CHO, U.-H.; SEO, N.-H. Oxidative stress in *Arabidopsis thaliana* exposed to cadmium is due to hydrogen peroxide accumulation. **Plant Science**, v. 168, n. 1, p. 113–120, jan. 2005.

CONSIDINE, M. J., FOYER, C. H. Stress effects on the reactive oxygen species-dependent regulation of plant growth and development. **Journal of Experimental Botany**, v. 72, n. 16, p. 5795–5806, 9 jun. 2021.

COMMENDATORE, M. G., ESTEVES, J. L. An Assessment of Oil Pollution in the Coastal Zone of Patagonia, Argentina. **Environmental Management**, v. 40, n. 5, p. 814–821, nov. 2007.

COZZA, R. et al. Isolation of putative type 2 metallothionein encoding sequences and spatial expression pattern in the seagrass *Posidonia oceanica*. **Aquatic Botany**. v.85, n.4, p.317-323, 2006.

DALLE-DONNE, I. et al. Protein carbonylation, cellular dysfunction, and disease progression. **Journal of Cellular and Molecular Medicine**, v.10, p.389-406, 2006.

DAT, J. et al. Dual action of the active oxygen species during plant stress responses. **Cellular and Molecular Life Sciences (CMLS)**, v. 57, n. 5, p. 779–795, 1 maio 2000.

DAVIS, J. D., & MACKNIGHT, S. Environmental considerations for port and harbor developments. 1990.

DEFEW, L.H., MAIR, J.M., GUZMAN, H.M. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. **Marine Pollution Bulletin**, v.50, p. 547–552. 2005.

DEURWAERDER H, OKELLO JA, KOEDAM N, SCHMITZ N, & STEPPE K. How are anatomical and hydraulic features of the mangroves *Avicennia marina* and *Rhizophora mucronata* influenced by siltation? **Trees**, v;30, p.35-45. 2016.

EDWARDS, R., DIXON, D. P., & WALBOT, V. Plant glutathione S-transferases: enzymes with multiple functions in sickness and in health. **Trends in plant science**, v.5.n.5, p. 193-198. 2000

EDWARDS, R., & DIXON, D. P. (2005). Plant glutathione transferases. **Methods in enzymology**, v. 401. p.169-186.

EISLER, R. Compendium of trace metals and marine biota: Volume 1: Plants and Invertebrates (Vol. 1). Elsevier. 2009.

EL-OKKIAH, S. A. F. et al. Under cadmium stress, silicon has a defensive effect on the morphology, physiology, and anatomy of pea (*Pisum sativum* L.) plants. *Frontiers in Plant Science*, v. 13, 6 out. 2022.

EPSTEIN, E., BLOOM, A. J. Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives. [s.l.] Sinauer, 2006.

FALQUETO, Milena Aímola. Avaliação do índice de qualidade da água (IQA) e dos elementos químicos nas águas e nos sedimentos do rio Corumbataí-SP. Orientadora: Regina Teresa Rosim. 2008.117f. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. 2008.

FERNÁNDEZ-CADENA, J. C. et al. Detection of sentinel bacteria in mangrove sediments contaminated with heavy metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 150, p. 110701, jan. 2020.

FERREIRA, A. L. A., MATSUBARA, L. S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 43, n. 1, mar. 1997.

FIÚZA, R. V. G., & HAUSER-DAVIS, R. A. Otimização do processo de extração de metalotioneínas de bÍlis de tilápia para uso como biomarcadores de exposição a metais. 2014.

FLEMING, L.E. & AMP; LAWS, E. Overview of the oceans and human health. **Oceanography**, v. 19, p. 18-23, 2006.

FOREMAN, J. et al. Reactive oxygen species produced by NADPH oxidase regulate plant cell growth. **Nature**, v. 422, n. 6930, p. 442–446, 27 mar. 2003.

FOYER, C. H., NOCTOR, G. Redox Homeostasis and Antioxidant Signaling: A Metabolic Interface between Stress Perception and Physiological Responses. **The Plant Cell**, v. 17, n. 7, p. 1866–1875, 29 jun. 2005.

GAO, T. et al. Effects of Heavy Metal Stress on Physiology, Hydraulics, and Anatomy of Three Desert Plants in the Jinchang Mining Area, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 23, p. 15873, 1 jan. 2022.

GIRI, C. et al. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. **Global Ecology and Biogeography**, v. 20, n. 1, p. 154–159, 17 ago. 2010.

G  BEL, C., & FEUSSNER, I. Methods for the analysis of oxylipins in plants. **Phytochemistry**. v. 70. p. 13-14, 1485-1503. 2009.

GRANZIERA, M. L. M. Direito Ambiental. 2. ed. São Paulo: **Atlas**, 2011.

GRECH, A. et al. Guiding principles for the improved governance of port and shipping impacts in the Great Barrier Reef. **Marine Pollution Bulletin**, v. 75, n. 1-2, p. 8–20, out. 2013.

GU, J. D. Anthroposphere, a new physical dimension of the ecosystem. **Applied Environmental Biotechnology**.v. 5. n.1,p. 34-36. 2020.

GUO, W., BUNDITHYA, W., GOLDSBROUGH, P. B. Characterization of the Arabidopsis metallothionein gene family: tissue-specific expression and induction during senescence and in response to copper. **New Phytologist**, v. 159, n. 2, p. 369–381, 19 jun. 2003.

GUPTA, N. et al. Evaluating heavy metals contamination in soil and vegetables in the region of North India: Levels, transfer and potential human health risk analysis. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 82, p. 103563, fev. 2021.

HALLIWELL B, GUTTERIDGE J.M.C, CROSS C.E. Free radicals, antioxidants, and human diseases: where are we now? . **Lab Clin Med**. v.19.p. 598-620. 1991.

HERNANDEZ, Solano, Juanita. Efeitos das mudanças climáticas na decomposi o de m teria orgânica e sucess o ecológica em manguezais. Orientador: Rodrigo Gouv a. 2017.103f.Disserta o (Mestrado em Ciências) 2017. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2017.

HIROSE, K. Chemical speciation of trace metals in seawater: a review. **Analytical Sciences**, v.22.n.8.p.1055-1063.2006.

HONGBO, S. et al. Investigation on dynamic changes of photosynthetic characteristics of 10 wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes during two vegetative-growth stages at water deficits. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 43, n. 3-4, p. 221–227, jul. 2005.

HUANG, G.-Y., WANG, Y.-S. Physiological and biochemical responses in the leaves of two mangrove plant seedlings (*Kandelia candel* and *Bruguiera gymnorhiza*) exposed to multiple heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 848–854, out. 2010.

HURNG, W. P., & KAO, C. H. Lipid peroxidation and antioxidative enzymes in senescing tobacco leaves during post-flooding. **Plant Science**.v. 96.p. 1-2, 41-44.1994.

ICMbio, 2024. Novo programa reforça ações de conservação, recuperação e proteção dos manguezais brasileiros. Disponível em: <<https://www.gov.br/icmbio/pt-br/assuntos/noticias/ultimas-noticias/novo-programa-reforca-acoes-de-conservacao-recuperacao-e-protecao-dos-manguezais-brasileiros>>.

JAIN, J. et al. Protective Effects of Quercetin against Rotenone Induced Histopathological and Biochemical Alteration in Testes of Mice. **Toxicology International**, p. 57–65, 24 mar. 2021.

JAMEL, M. J. et al. Blood carbonyl protein measurement as a specific oxidative stress biomarker after intestinal reperfusion in rats. **Acta cirurgica brasileira**, v. 25.p. 59-62. 2010

JESUS, H. C. DE et al. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 378–386, jun. 2004.

JOGAWAT, A. et al. Metal transporters in organelles and their roles in heavy metal transportation and sequestration mechanisms in plants. *Physiologia Plantarum*, 2 mar. 2021.

AFFONSO et al. Remoção de metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e cromo em biofertilizante suíno utilizando macrófita aquática (*Eichornia crassipes*) como bioindicador. **Acta Scientiarum. Technology/Acta scientiarum. Technology**, v. 30, n. 1, 8 maio 2008.

KABATA-PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc., **Boca Raton**; 1984.

KAUFFMAN JB., BERNARDINO AF., FERREIRA TO., GIOVANNONI LR., GOMES LE DE O., ROMERO DJ., RUIZ, F. Carbon stocks of mangroves and salt marshes of the Amazon region, Brazil. **Biology Letters**. v14.n.9, 20180208. set.2018.

KAVITHA K., VENKATARAMAN G., PARIDA, A. Na oxidative and salinity stress induced peroxisomal ascorbate peroxidase from *Avicennia marina*: molecular and functional characterization. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 46, p. 798-804, 2008.

KELDERMAN, P. Pollution assessment of the canal sediments in the city of Delft (the Netherlands). **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 936–944, 15 fev. 2000.

KULKARNI, R., DEOBAGKAR, D., ZINJARDE, S. Metals in mangrove ecosystems and associated biota: A global perspective. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 153, p. 215–228, maio 2018.

LEÃO, A. R. et al. Atlas dos manguezais do Brasil (ICMBio, 2018). Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/361931789_Atlas_dos_manguezais_do_Brasil_ICMBio_2018>. Acesso em 30 de outubro de 2023.

LIMA, L. N. A. Monitoramento biológico para identificação de fonte de poluição em área residencial contígua à instalação do porto de Santos em Guarujá-SP, Brasil. 2023.

LOPES, B. V. et al. Estudo de Cenários de Vazamento de Óleo no Porto de Rio Grande - RS e seus Impactos Ambientais (Study of oil leakage scenarios in the Porto of Rio Grande - RS and its environmental impacts). **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 11, n. 7, p. 2229–2243, 14 jan. 2019.

LOPES, M. J. C. et al. Oxidação Protéica e Peroxidação Lipídica em Plantas de Diferentes Ciclos de Seleção do Milho “Saracura”, Sob Encharcamento Contínuo. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 4, n. 3, p. 362–373, 30 dez. 2005.

LOUREIRO, C. V., & DE OLIVEIRA, C. F. Os aspectos socioeconômicos do manguezal do rio Coreaú e sua relação com a sustentabilidade ambiental. **Conexões-Ciência e Tecnologia**, v. 13.n 5, p.78-83.2019.

LUZ, G. D., & TEIXEIRA, S. F. Importância do manguezal e das barreiras físicas na contenção de resíduos sólidos nas margens de um estuário urbano. **Ciência Geográfica**, **23**, 790-803. 2019.

MACFARLANE, G. R.; KOLLER, C. E.; BLOMBERG, S. P. Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: A synthesis of field-based studies. **Chemosphere**, v. 69, n. 9, p. 1454–1464, nov. 2007.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas Viçosa**: UFV, 2006. 631p.

MALLICK, N.; RAI, L. C. Response of the Antioxidant Systems of the Nitrogen Fixing Cyanobacterium *Anabaena doliolum* to Copper. **Journal of Plant Physiology**, v. 155, n. 1, p. 146–149, jul. 1999.

MARKERT, B. E. R. N. D. Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment. **Ecotoxicology**.p. 165-222.1998.

MILLAR, A. H., et al.. Control of ascorbate synthesis by respiration and its implications for stress responses. **Plant physiology**, v. 133.n. 2. p. 443-447.2003.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Atlas dos manguezais do Brasil (ICMBio, 2018). Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/361931789_Atlas_dos_manguezais_do_Brasil_ICMBio_2018>. Acesso em 30 de outubro de 2023

MITTLER, R., VANDERAUWERA, S., GOLLERY, M., VAN BREUSEGEM, F. Rede de genes de oxigênio reativo de plantas. **Trends Plant Sci.** v.9. p.490 – 498. 2004.

MMA, 2024 Novo programa reforça ações de conservação, recuperação e proteção dos manguezais brasileiros. Disponível em: <<https://www.gov.br/icmbio/pt-br/assuntos/noticias/ultimas-noticias/novo-programa-reforca-acoes-de-conservacao-recuperacao-e-protecao-dos-manguezais-brasileiros>>.

MOCHÉL, F. R. Manguezais amazônicos: status para a conservação e sustentabilidade na zona costeira maranhense. Amazônia maranhense: diversidade e conservação. **Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi**, 2011.

KABATA-PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc., **Boca Raton**; 1984.

KAGI J.H.R, Biochemistry of metallothionein. **Biochemistry**, v. 27, n. 23, p. 8509-8515, 1988.

KLATT, P., LAMAS.S. Regulation of protein function by S-glutathiolation in response to oxidative and nitrosative stress. **European journal of biochemistry**, v. 267, n. 16, p. 4928-4944, 2000.

KLEIN, M., BURLA, B., & MARTINOIA, E. The multidrug resistance-associated protein (MRP/ABCC) subfamily of ATP-binding cassette transporters in plants. **FEBS letters**, v. 580.n. 4. p. 1112-1122 .6 dez. 2006.

LIMA, L. N. A. Monitoramento biológico para identificação de fonte de poluição em área residencial contígua à instalação do porto de Santos em Guarujá-SP, Brasil. 2023.

MARRS, K. A. The functions and regulation of glutathione S-transferases in plants. **Annual review of plant biology**, v. 47.n. 1, p. 127-158. 1996.

Melendez, L. B. et al. Determinação de Metalotioneínas e Fitoquelatinas utilizando a técnica de HPLC-ICP-MS. **Revista Virtual de Química**. v.4.n.6, 612-622. 2012

MENEZES C.C.; FONSECA M.B., LORO V.L., SANTI A., CATTANO R. Roundup effects on oxidative stress parameters and recovery pattern of Rhamdia quelen. **Archives Environmental Contamination Toxicology**, v.60, p. 665-671, 2011.

MIR, G. A plant type 2 metallothionein (MT) from cork tissue responds to oxidative stress. **Journal of Experimental Botany**, v. 55, n. 408, p. 2483–2493, 24 set. 2004.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Avaliação e Identificação de Áreas e Ações Prioritárias para Conservação, Utilização Sustentável e Repartição de Benefícios da Biodiversidade Brasileira. MMA/SBF. 404p, 2002.

MORRISSEY, J., GUERINOT, M. Iron uptake and transport in plants: the good, the bad, and the ionome. **Chem. Ver**, v. 109, p. 4553–4567, 2009.

Nações Unidas Brasil. Dia Internacional para Conservação dos Manguezais. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/240340-dia-internacional-para-conserva%C3%A7%C3%A3o-dos-manguezais>>. Acesso em 20 de outubro de 2024.

NAIDOO, G., TUFFERS, A. V., VON WILLERT, D. J. Changes in gas exchange and chlorophyll fluorescence characteristics of two mangroves and a mangrove associate in response to salinity in the natural environment. **Trees**, v. 16, n. 2-3, p. 140–146, 13 nov. 2001.

NETO, J. A. B. et al. Fontes e transporte de metais pesados para enseada de jurujuba (Baia de Guanabara) RJ - brasil. **Revista Tamoios**, v. 1, n. 2, 1 jan. 2005.

NETO, M. R. B., & DA SILVA BERTI, M. P. Dinâmica do cobre na planta: revisão. **Revista Agrotecnologia-Agrotec**, v. 13. n. 2.p.1-13. 2022

NOCITO, F. F., et al. Heavy metal stress and sulfate uptake in maize roots. **Plant Physiology**, v. 141.n. 3, p. 1138-1148. 2006.

NOCTOR.G., FOYER C.H. Ascorbato e glutathione: mantendo o oxigênio ativo sob controle. **Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.** v.49. p. 249 – 279. 1998.

NORDBERG, M. Metallothioneins: historical review and state of knowledge. **Talanta**, v. 46, n. 2, p. 243-254, 1998.

OLIVEIRA, R. C., & MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. **Revista Virtual de Química**, v.3.n.2.p. 88-102. 2011.

ONU. United Nations Decade of Ocean Science for Sustainable Development (2021- 2030). Disponível em: <https://www.oceandecade.org>. 2020.

ÖZBAY, İ., AKSOY, C., ÖZBAY, B., & SAYIN, F. E. Port waste reception facilities in iron-steel industry: A case study from Türkiye. **Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences – Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi**, v.42.n. 3, p.845-853.2024.

ÖZKAYNAK, Ö. H., & İÇEMER, G. T. Based on stakeholder questionnaires of ship-derived waste, waste management re-planning in Ports and determining the need for inspection. **Marine Policy**, v. 159, p. 105912–105912. 2024.

PANDA, S. K., & CHOUDHURY, S. Alterações na atividade da redutase do nitrato e respostas ao estresse oxidativo no musgo *Polytrichum commune* sujeito ao tratamento fitotóxico com cromo, cobre e zinco. **Brazilian Journal of Plant Physiology**.v.17p. 191-197. 2005.

PARIDA, A., DAS, A. B., MITTRA, B. Effects of salt on growth, ion accumulation, photosynthesis and leaf anatomy of the mangrove, *Bruguiera parviflora*. **Trees**, v. 18, p. 167-174, 2004.

PEDRETE, Thaís de Almeida. Caracterização proteômica e avaliação de toxicidade de plantas hipoglicemiantes: estudo dos extratos protéicos de Bauhínias e Chrysobalanus icaco. Orientador: Josino Costa Moreira. 2018. 141 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública e Meio Ambiente) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2018.

PEDROSA, T. R. M. A. M., & CASTELO, E. O. L. M. G. Estudos geoquímicos aplicados ao monitoramento de áreas contaminadas área portuária do mucuripe, região metropolitana de fortaleza-ce. **Águas Subterrâneas**. Recuperado de <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23713>. 2008.

PENG L.T ., JIANG Y.M ., YANG S.Z ., PAN S.Y. Senescência acelerada de tecidos de castanha-d'água chinesa recém-cortada em relação ao acúmulo de peróxido de hidrogênio . **J. Plant Physiol. Mol. Biol.** v.31.p. 527 – 532. 2005.

PEREZ, K. L. D., QUIMADO, M. O., MALDIA, L. S., TINIO, C. E., HERNANDEZ, J. O., & COMBALICER, M. S. Effects of copper on the leaf morpho-anatomy of *Rhizophora mucronata*: Implications for mangrove ecosystem restoration. **Biodiversitas Journal of Biological Diversity**, v. 22.n. 4.2021.

PERINOTTO, R. R. C., RIEDEL, P. S., & MILANELLI, J. C. C. Sensibilidade Ambiental ao derrame de óleo da linha de costa da Baía de Santos, SP–Brasil. **Revista Brasileira de Cartografia**. v.63.n.4. p. 501-514.2010.

PEPPLER, J. E., & AHEARN, G. A. Effect of heavy metals on the uptake of [3H]-L-histidine by the polychaete *Nereis succinea*. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: **Toxicology & Pharmacology**, v.136.n.2.p. 181-189.2003.

PETERS, E.C.; GASSMAN, N.J.; FIRMAN, J.C.; RICHMOND, R.H.; POWER, E.A. Ecotoxicology of tropical marine ecosystems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, p. 12–40. 1997.

PEREIRA FILHO, O. & ALVES, J.R.P. Conhecendo o manguezal. Apostila técnica, Grupo Mundo da Lama, RJ. 4a ed. 10p.1999.

PRYOR, W. A. Cigarette smoke and the involvement of free radical reactions in chemical carcinogenesis. **The British Journal of Cancer. Supplement**, v. 8, p. 19, 1987.

PRYOR, W. A. Mechanisms of radical formation from reactions of ozone with target molecules in the lung. **Free Radical Biology and Medicine**. v.17.n.5.p. 451-465. 1994.

PIMENTEL V.C et al. *Laguncularia racemosa* leaves indicate the presence of potentially toxic elements in mangroves. **Scientific reports**, v. 13, n. 1, 24 mar. 2023.

PIO, M. C. DA S., SOUZA, K.. DOS S. DE., SANTANA, G. P. Capacidade da *Lemna aequinoctialis* para acumular metais pesados de água contaminada. *Acta Amazonica*, v. 43, n. 2, p. 203–210, jun. 2013.

QUADROS, F. M. D. Análises morfofisiológicas e bioquímicas com ênfase na peroxidação lipídica durante a interação do feijoeiro com *Fusarium oxysporum*. 2019.

- QUAN, L. J., ZHANG, B., SHI, W. W., & LI, H. Y. Hydrogen peroxide in plants: a versatile molecule of the reactive oxygen species network. **Journal of integrative plant biology**. v. 50.n.1.p. 2-18. 2008.
- QUEIROZ, C. G. S., ALONSO, A., MARES-GUIA, M., & MAGALHAES, A. C. Chilling-induced changes in membrane fluidity and antioxidant enzyme activities in *Coffea arabica* L. roots. **Biologia Plantarum**. v.41.n.3, p.403-413. 1998.
- QUEIROZ, C. G., GARCIA, Q. S., & LEMOS FILHO, J. P. Atividade fotossintética e peroxidação de lipídios de membrana em plantas de aroeira-do-sertão sob estresse hídrico e após reidratação. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 14'.p. 59-63. 2002.
- RAINBOW, P.S., BLACK, W.H. Cadmium, zinc and uptake of calcium by two crabs, *Carcinus maenas* and *Eriocheir sinensis*. **Aquatic Toxicology**, v. 72, p. 45-65, 2005.
- RAINBOW, P.S. Trace metal bioaccumulation: models, metabolic availability and toxicity. **Environment International**, v. 33, p. 576–582, 2007.
- RAJU, K. A., RAMAKRISHNA, C. The effects of heavy metals on the anatomical structures of *Avicennia marina* (Forssk.) Vierh. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 44, n. 2, p. 439–447. 2021.
- RAMOS, M. G. M., & GERALDO, L. P. Assessment of *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* plant species as bioindicator of heavy metal pollution in mangrove environments. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v.12, p.440-445.2007.
- RAYCHAUDHURI, S. S., PRAMANICK, P., TALUKDER, P., & BASAK, A. Polyamines, metallothioneins, and phytochelatins—Natural defense of plants to mitigate heavy metals. **Studies in natural products chemistry**, v.69. p.227-261. 2021.
- RAYCHAUDHURI, S. S., PRAMANICK, P., TALUKDER, P., & BASAK, A. Polyamines, metallothioneins, and phytochelatins—Natural defense of plants to mitigate heavy metals. **Studies in natural products chemistry**, v.69. p.227-261. 2021.
- REQUENA, J.R., CHAO, C.C., LEVINE, R.L., STADTMAN, E.R. Glutamic and aminoadipic semi aldehydes are the main carbonyl products of metal catalyzed oxidation of proteins. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 98, p.69-74, 2001.
- ROLÃO, M. B. Resposta antioxidativa de cafeeiros (*Coffea arabica*) expostos ao metal pesado cádmio.2010.
- ROOSENS, N.H., BERNARD, C., LEPLAE, R.; VERBRUGGEN, N. Evidence for copper homeostasis function of metallothionein (MT3) in the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. **FEBS Letters, Amsterdam**. v.577, n.1-2, p.9-16, 2004.
- ROSS, S. M. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. In: ROSS, S. M. Toxic Metals in Soil-Plants Systems. John Wiley & Sons Ltdd, Chinchester; 1994.

ROVAI, A. S. et al. Brazilian Mangroves: Blue Carbon Hotspots of National and Global Relevance to Natural Climate Solutions. *Frontiers in Forests and Global Change*, v. 4, 3 jan. 2022.

ROVER JÚNIOR, L. et al. Sistema antioxidante envolvendo o ciclo metabólico da glutatona associado a métodos eletroanalíticos na avaliação do estresse oxidativo. *Química Nova*, v. 24, n. 1, fev. 2001.

SÁ, F. Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuarino da Baía de Paranaguá (PR). **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 53, 31 dez. 2003.

SANTOS SOARES, A. M., & MACHADO, O. L. T. Defesa de plantas: sinalização química e espécies reativas de oxigênio. **Revista Trópica—Ciências Agrárias e Biológicas**, v.1, p.10. 2007.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal ecossistema entre a terra e o mar. São Paulo: **Caribbean Ecological Research**. Acesso em: 23 out. 2024.,1995.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal, marisma e apicum (Diagnóstico Preliminar). Avaliações e ações prioritárias para conservação da biodiversidade das Zonas Costeira e Marinha. Brasília: MMA/SBF.2002

SEIXAS, T. G. et al. Trace elements in different species of cetacean from Rio de Janeiro coast. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 2, p. 243–251, 1 jan. 2009.

SEMAS. Ecossistema Manguezal: riqueza natural que esbanja beleza e vida. Disponível em: <<https://semas.pe.gov.br/ecossistema-manguezal-uma-riqueza-natural-que-esbanja-beleza-e-vida/#:~:text=No%20mundo%2C%20existem%20mais%20de,250%20km%C2%B2%20do%20ecossistema%20costeiro>>. Acesso em: 20 set. 2024.

SHAO, H. B., CHU, L. Y., LU, Z. H., & KANG, C. M. Primary antioxidant free radical scavenging and redox signaling pathways in higher plant cells. **International journal of biological sciences**, v.4.n. 1, p.8. 2008.

SILVA, C. R., DA SILVA, A. P., & DE OLIVEIRA, S. R Concentration, stock and transport rate of heavy metals in a tropical red mangrove, Natal, Brazil. **Marine Chemistry**, v.99.p. 1-4,p. 2-11. 2006.

SILVA, C. A. R., LACERDA, L. D. D., OVALLE, A. R., & REZENDE, C. E. The dynamics of heavy metals through litterfall and decomposition in a red mangrove forest. **Mangroves and Salt Marshes**, v.2, p.149-157. 1998.

SILVA, C. A. R., LACERDA, L. D., & REZENDE, C. E. Metals reservoir in a red mangrove forest. **Biotropica**, 339-345.1990.

FERREIRA, M. D.A S. et al. Contaminação por metais traço em mexilhões Perna perna da costa brasileira. *Ciência Rural*, v. 43, n. 6, p. 1012–1020, 10 maio 2013.

SILVA, J. M., MARTINS, M. B. G., CAVALHEIRO, A. J. Caracterização anatômica e perfis químicos de folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf. & Leech. ex Moldenke e *Rhizophora mangle* L. de manguezais impactados e não impactados do litoral paulista. **INSULA Revista de Botânica**, v. 39, n. 0, 30 dez. 2010.

SINHORIN, V. D. G. et al. Effects of the acute exposition to glyphosate-based herbicide on oxidative stress parameters and antioxidant responses in a hybrid Amazon fish surubim (*Pseudoplatystoma* sp). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 181–187, ago. 2014.

SOARES, H. M. V. M. et al. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environmental Pollution*, v. 105, n. 3, p. 311–323, jun. 1999.

SOARES, M. O. et al. Blue Carbon Ecosystems in Brazil: Overview and an Urgent Call for Conservation and Restoration. *Frontiers in Marine Science*, v. 9, 29 abr. 2022.

SOARES, Marcelo Steinmetz. Análise do estado de conservação do Manguezal do Rio Sergipe. Orientador: João Juarez Soares. 2016, 115 f. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

SOARES, S. H. C. et al. Biomarcadores histológicos em *Sciades herzbergii* (Pisces, Ariidae) para avaliação de impactos em ambientes estuarinos da Baía de São Marcos, Maranhão. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 72, n. 4, p. 1403–1412, ago. 2020.

SOUZA, M. M. D. A., & SAMPAIO, E. V. Variação temporal da estrutura dos bosques de mangue de Suape-PE após a construção do porto. **Acta botânica brasílica**, v. 15, p. 1-12. 2001.

SOUZA SILVA, Maria Ligia de Souza Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas. Orientador: Godofredo Cesar Vitti. 113f. 2006. Tese (Doutorado em Agronomia) -Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. 2006.

TALHADAS, I. Efeito da bioturbação na distribuição de metais e de isótopos estáveis de Pb em sedimentos de sapal, no estuário do Tejo. 1 jan. 2007.

TANOU G. et al. Assinaturas proteômicas revelam rede de sinalização de cross-talk de peróxido de hidrogênio e óxido nítrico em plantas cítricas. **Journal of Proteome Research**.v. 9.p. 5994–6006. 2010.

TANOU G. et al. (2009) Proteômica revela os papéis sobrepostos do peróxido de hidrogênio e do óxido nítrico na aclimação de plantas cítricas à salinidade. **Plant Journal**.v. 60.p. 795–804.

TEUCHIES, J. et al. The impact of scrubber discharge on the water quality in estuaries and ports. **Environmental Sciences Europe**, v. 32, n. 1, 23 jul. 2020.

THE BLUE CARBON INITIATIVE. The Blue Carbon Initiative. Disponível em: <<https://www.thebluecarboninitiative.org/>>. 2019.

TUE, N. T. et al. Sources and exchange of particulate organic matter in an estuarine mangrove ecosystem of Xuan Thuy National Park, Vietnam. **Estuaries and Coasts**, v.35, p.1060-1068. 29 fev. 2012.

UNESCO: Building Peace through Education, Science and Culture, communication and information. Disponível em: <<https://www.unesco.org/pt/>>. Acesso em: 02 ago. 2024.

VACA C.E., WILHELM J., HARMS-RINGDAHL M. Studies on lipid peroxidation in rat liver nuclei and isolated nuclear membranes. **Biochem Biophys Acta**.p. 958: 375-387. 1998.

VALIELA, I., BOWEN, J. L., YORK, J. K. Mangrove Forests: One of the World's Threatened Major Tropical Environments. **BioScience**, v. 51, n. 10, p. 807, 2001.

VIANA, Alessandra de Castro Miranda. Imunolocalização da metalotioneína no adenoma pelomórfico de glândula salivar: correlações clínico-patológicas. Belo Horizonte. Orientadora: Maria Cássia Ferreira de Aguiar. 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia – Patologia Bucal) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

VIARENGO A., BURLANDO B., DONDERO F., MARRO A., FABBRI R. Metallothionein as a tool in biomonitoring programs. **Biomarkers**.v. 4.p. 455–466. 1999.

VICTÓRIO, C.P. et al. *Laguncularia Racemosa* Leaves from a Mangrove of the Southeast Atlantic Coast, Brazil: Epicuticular Wax, Morphoanatomical Traits and Minerals. 2021.

WALSH, G.E. Mangrove forests: a review. In: R.J. Reinold & W.H. Queen (eds.). Ecology of Halophytes New York, **Academic Press**. 1974.

YADAV, K. K. et al. An eco-sustainable approach towards heavy metals remediation by mangroves from the coastal environment: A critical review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 188, p. 114569, mar. 2023.

YAN, B et al. Flooding-induced membrane damage, lipid oxidation and activated oxygen generation in corn leaves. **Plant and soil**. v.179.p. 261-268. 1996.

YANG, H., ROSE, N. Trace element pollution records in some UK lake sediments, their history, influence factors and regional differences. **Environment International**, v. 31, n. 1, p. 63–75, jan. 2005.

YAZAKI, K. ABC transporters involved in the transport of plant secondary metabolites. **FEBS letters**, v. 580.n. 4, p. 1183-1191. 2006.

ZAFFAGNINI, M. et al. Redox Homeostasis in Photosynthetic Organisms: Novel and Established Thiol-Based Molecular Mechanisms. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 31, n. 3, p. 155–210, 20 jul. 2019.

ZHAO, Z., ZHUANG, Y.-X.; GU, J.-D. Abundance, composition and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Mai Po Inner Deep Bay of Hong Kong. **Ecotoxicology**, v. 21, n. 6, p. 1734–1742, 15 jun. 2012.

ZIMERI, A. M. et al. The Plant MT1 Metallothioneins are Stabilized by Binding Cadmiums and are Required for Cadmium Tolerance and Accumulation. **Plant Molecular Biology**, v. 58, n. 6, p. 839–855, ago. 2005.

CAPÍTULO II

Artigo submetido à revista Flora

ECOLOGICAL ANATOMY OF MANGROVE TREE SPECIES AS A TOOL TO MEASURE COASTAL VEGETATION POLLUTION EFFECTS IN NORTHEASTERN BRAZIL

Abstract: Mangroves are subject to the influence of anthropogenic contaminants. Different levels of environmental pollution may affect the anatomical characteristics of mangrove species, affecting their development. In this sense, the aim of this study is to assess anatomical leaf changes in three mangrove tree species, *Rhizophora mangle* (Rhizophoraceae), *Laguncularia racemosa* (Combretaceae) and *Avicennia germinans* (Acanthaceae) facing possible pollution sources in a port region. The samplings were carried out in the municipalities of Raposa (Mangue Seco Beach) and São Luís (Itaqui Port), both in the state of Maranhão, Brazil. Ten leaves from three different uniformly sized plants were collected for each species, at each sampling point. Paradermal and transversal cuts from leaf blade were prepared and, the following measurements were taken: number and type of stomata, polar and equatorial diameter, stomatal index and stomatal density, thickness of the leaf tissues, diameter of the midrib and petiole. *L. racemosa* and *R. mangle* leaves from the Itaqui Port exhibited thinner leaf blades, and lower stomatal functionality, while *A. germinans* showed increase in mesophyll thickness, without changing the thickness of the leaf blades. All three species showed thinner cuticles and higher stomatal density in Itaqui Port. The diversity in anatomical responses observed between species may be crucial for their survival and maintenance in impacted areas, in addition to providing a useful tool for assessing and monitoring environmental quality. Therefore, these anatomical parameters can serve as efficient biological indicators to distinguish between impacted and non-impacted areas, contributing to conservation and environmental management strategies in coastal regions.

Key words: Leaf anatomy; Mangrove; Pollution; Environmental quality.

1. Introduction

Mangroves are transitional coastal ecosystems located in tropical and subtropical regions and subject to tidal regimes. These areas contain vegetation composed of forests of trees and shrubs which, although belonging to distinct botanical families, share similar structural and physiological characteristics (Maurya et al., 2021). These, in turn, allow these plants to colonize areas with variable environmental conditions, including those exposed to high pollution gradients (Machado et al., 2005; Kilca et al., 2019; Stupp et al., 2019).

Mangrove ecosystems possess unique environmental characteristics, including high biological activity and a role in biodiversity growth maintenance and in the refuge of diverse animal species (Reef et al., 2010). They also act as integrated units between terrestrial and marine environments (MacFarlane et al., 2007; Bouillon et al., 2008;), also playing crucial roles as nutrients and organic matter exporters to adjacent coastal waters and comprising a barrier against chemical contamination, such as metals and metalloids (Suzuki et al., 2016). Furthermore, mangroves also contribute to global climate regulation, aiding in sequestering and storing large amounts of blue carbon (Lovelock et al., 2017) and against sea level rises (Okada et al., 2021).

Despite their importance, mangrove plant species are constantly threatened by direct and indirect human actions (Gualberto et al., 2023). Mangrove degradation is particularly worrying due to exposure to several pollution sources, including microplastics (Deng et al., 2021), oil spills (Boulhosa et al., 2009; Pena et al., 2020; Martins & Mochel, 2022), urban solids, agrochemicals, sewage and metals (Mendonça e Almeida-Cortez, 2007; Li et al., 2022; Al-Kahtany et al., 2023) with frequent reports of toxicity and metal/metalloid contamination (Stupp et al., 2019; Lacerda et al., 2022). These pollutants generate major long-term environmental health problems, mainly because of their persistence, capacity for bioaccumulation and, in some cases, biomagnification. The bioaccumulation of these contaminants in some plant organs, such as leaves, in particular, can alter tissue development and distribution, negatively affecting plant physiology (Souza et al., 2009; Adhikari et al., 2022; Ferreira et al., 2024).

Leaves represent most of the primary production in mangroves and are the main components of leaf litter (Clough et al., 2000), constituting a crucial food source for insects and arboreal crabs. The anatomical characteristics of leaves are very important in environmental quality assessments, as variations can influence the absorption, accumulation and/or metabolism of different contaminants (Verde et al., 2023; Ribeiro et al., 2024). Leaves with greater stomatal density can allow for increased gas conductance within their tissues, while lower densities can reduce gas exchanges and limit CO₂ assimilation for photosynthesis, due to reduced transpiration area (Castro et al., 2009).

Several degraded mangrove area plants have been reported as presenting thinner epidermis, hypodermis and chlorophyll parenchyma, for example *Rhizophora mangle* (Nunes et al., 2020), and reduced number of stomata on both leaf surfaces, as in *Laguncularia racemosa* (Silva et al., 2010), which may comprise a strategy to reduce CO₂ passage into the plant. Thus, the analysis of plant responses to contaminant exposure allows for the use of these species as environmental quality bioindicators (Ernst & Peterson, 1994; Lewis et al., 2011).

In Northeastern Brazil, the mangrove present at Mangue Seco beach, in the Raposa municipality, located in northern Maranhão, is one of the largest mangrove remnants in the region, still preserved and in a good state of conservation, as it is located in a difficult-to-access area and far from rampant urbanization. In contrast, the Itaqui Port, located in the state's capital, São Luís, represents a degraded portion of this ecosystem, historically impacted by human actions. The Itaqui Port Complex is one of the largest on the Brazilian coast and frequently receives large ships transporting a wide variety of industrialized products.

Port regions are constantly impacted by high concentrations of metals and other chemical contaminants in water and sediment. According to surveys carried out by Maranhão Port Administration Company (EMAP) (Operações portuárias, 2024), the Itaqui Port handled the largest volume of cargo in its history in 2022, with an emphasis on solid bulk, especially products originated from mining activities. This contributes to the increased deposition of these products in areas close to the port, resulting in public health and ecological risks. Previous studies at the São Luís Port Complex indicate that the area is subject to significant anthropogenic impacts from port, domestic and agricultural activities, generating large amounts of chemical compound emissions, notably metals (Carvalho-neta & Abreu-silva, 2013; Carvalho-Neta et al., 2019; Oliveira et al., 2019).

Considering the importance of mangrove ecosystems and the ecosystem services they provide for the sustainability of coastal areas, this study aimed to evaluate the anatomical leaf structure of three mangrove tree species, *Rhizophora mangle* L. (Rhizophoraceae), *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn (Combretaceae), and *Avicennia germinans* (L.) (Acanthaceae) from Mangue Seco beach and the Itaqui Port, evaluating potential anatomical leaf changes that may be caused by chemical contaminants from port areas.

2. Material and methods

2.1 Study area

This study was carried out in two locations in São Marcos Bay, the first at Mangue Seco beach, in the municipality of Raposa (2°27'16.77"S 44° 9'46.72"W), and the other at the Itaqui

Port, both at São Luís Island (2°27'15.7"S 44°09'44.8"W), in the state of Maranhão, Brazil (Fig. 1). The São Marcos Bay water complex located on the western coast of Maranhão, Brazil is an estuary approximately 100 km long, with a coastline that undergoes wide tidal variations, with an average depth of 17-20 meters in coastal areas (Carvalho Fernandes & Ferraz, 2022).

The Mangue Seco area was chosen due to its partially preserved status, while the Itaqui Port is the second largest and highly productive port in Brazil. The presence of metals is a concern, with several studies indicating contamination by Al, Cd, Pb, Cr, Fe and Hg at high concentrations in both surface waters and sediments of the study area (Carvalho-neta & Abreu-silva, 2013; Nunes et al., 2020).

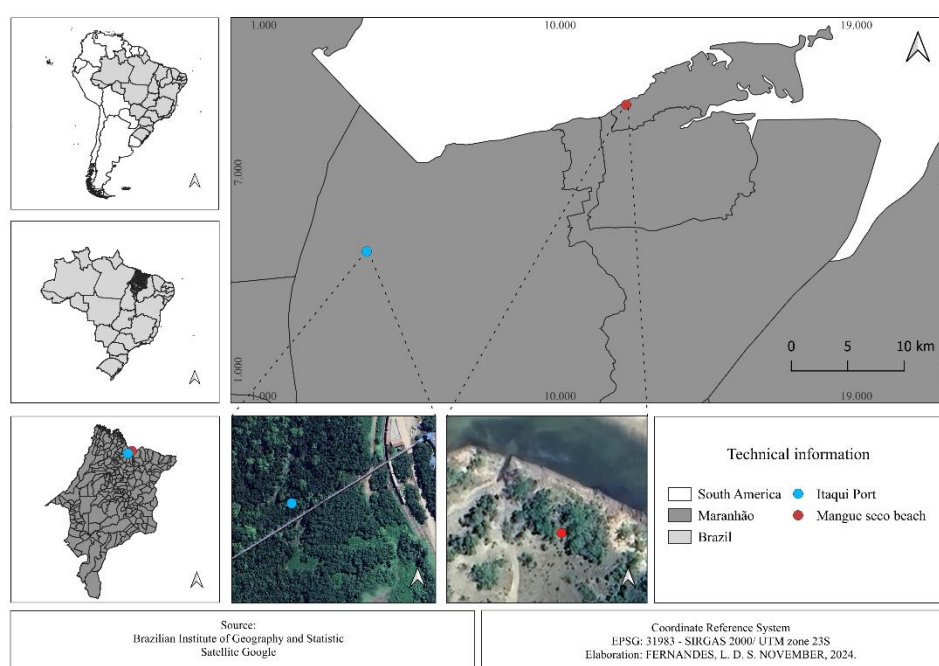


Fig. 1. Sampling site of *Rhizophora mangle* L., *Avicennia germinans* (L.) L., and *Laguncularia racemosa* (L.) C.F.Gaertn. specimens at Mangue Seco beach (non-port site) and Itaqui Port (port site).

2.2. Sampling

Three mangrove species *Rhizophora mangle* (Rhizophoraceae), *Laguncularia racemosa* (Combretaceae) and *Avicennia germinans* (Acanthaceae) were sampled. Adult plants of similar size (5 m each) and presenting no leaf chlorosis were selected. Samplings were carried out during high tide and the beginning of low tide periods. Branches were collected up to the fifth node from the apex, with ten leaves removed from three different individuals for each species at one sampling point per mangrove. The collected material was fixed in a formaldehyde (33%), acetic acid (PA) and 70% ethanol solution at a 3:1:1 ratio for 72 h and subsequently stored in glass jars with metal

lids, previously cleaned and washed with distilled water. The plants were stored in bottles containing only 70% ethanol for subsequent anatomical analyses, in which fractions were taken from the median portion of the leaf and portions between nodes for leaf and petiole anatomy assessments, respectively.

During the sampling, voucher specimens were collected for herborization and deposited in the MAR herbarium collection belonging to the Federal University of Maranhão, comprising samples of three specimens for each species. Branches with flowers or fruits were prioritized to aid in correct species identification. The specimens were processed following Mori et al. (2011) and sent to the herbarium under collection numbers 15.148 to 15.156.

2.3 Anatomical analyses

Anatomical analyses were performed according to Kraus and Arduin (1997). Paradermal sections of the abaxial and adaxial surfaces, as well as cross sections of the leaf blade, midrib and petiole, were prepared from the sampled leaves. Steel blades were used for the sections, and cuts were made freehand and using an LPC microtome. The sections were clarified with 0.5% sodium hypochlorite, washed in distilled water and stained with 1% toluidine blue solution. Glycerin (50%) was used to mount the slides, which were viewed and photographed using a Carl Zeiss Primo Star microscope coupled to an AxioCam ERc 5s digital camera (5.0 megapixels).

The following parameters were determined: number and type of stomata, polar and equatorial diameter of stomata on the adaxial and abaxial surfaces, measured in stomata that presented closed ostioles, size and shape of epidermal cells, thickness of the leaf blade, upper and lower epidermis, cuticle, palisade parenchyma and lacunar parenchyma; midrib diameter, composition and distribution of vascular bundles, shape, presence or absence of crystals and sclereids; petiole diameter.

The stomatal index was calculated according to Equation 1, where NE is the number of stomata and CE the number of epidermal cells per se (Cutter, 1996).

$$\text{Stomatal Index (SI)} = (\text{NE} / (\text{CE} + \text{NE})) \times 100 \text{ (Eq. 1)}$$

The stomatal density was calculated according to Equation 2, where ET is the total number of stomata (Zoulias et al., 2020).

$$\text{Stomatal Density} = (\text{Et} \cdot \text{mm}^{-2}) \text{ (Eq. 2)}$$

The data were obtained using ImageJ software (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA), calibrated with a microscopic ruler photographed at the same magnifications as the photographs (Gavilanes et al., 2020).

2.4. Statistical analyses

Ten fields from six individuals were used to measure cell and tissue thickness and stomatal size. After checking data homogeneity and normality through the Shapiro-Wilks test (5%), the data means were subjected to the Student's t-test for independent samples using the JAMOV statistical program (version 2.5) (Jamovi, 2024).

3. Results

3.1. *Laguncularia racemosa*

Laguncularia racemosa leaves are amphistomatic, *i.e.*, displaying the presence of stomata on the adaxial and abaxial surfaces. In frontal view, epidermal cells are irregular sized and shaped, with rounded vertices. The adaxial (Figs. 2A-B) and abaxial (Figs. 2C-D) stomata are of the anomocytic type.

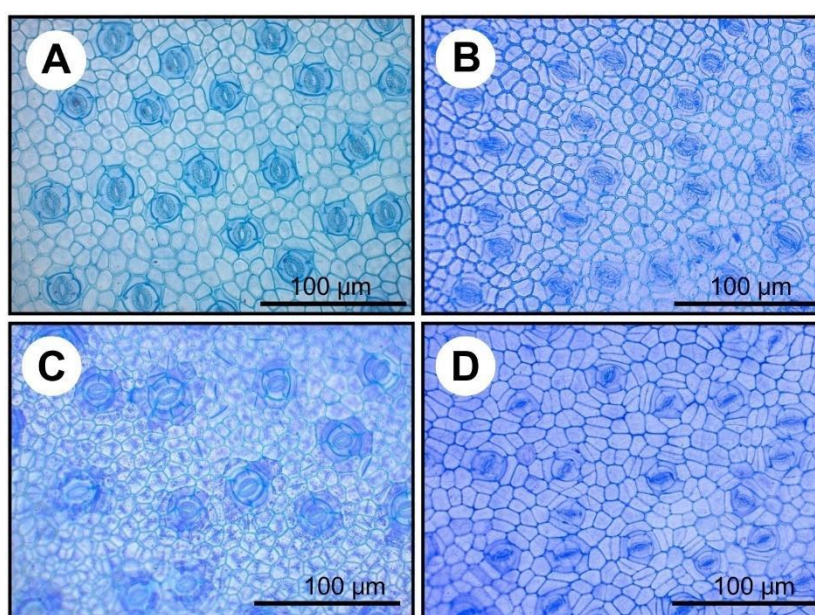


Fig. 2. Adaxial and abaxial paradermal section of *Laguncularia racemosa* from Mangue Seco (A, C) and Itaqui Port (B, D), Maranhão, Brazil. Adaxial surface (A, B); abaxial surface (C, D).

The leaves collected at Mangue Seco presented stomata with polar diameters 15% larger on the abaxial and 20.2% on the adaxial surfaces, than at Itaqui Port (Table 1). In contrast, stomatal density in Mangue Seco leaves was 30% lower on the abaxial and 38% on the adaxial surfaces, than at the Itaqui Port sampling area. The adaxial stomatal index was 26% higher, while the abaxial index was 35% lower in Mangue Seco leaves (Table 1).

Table 1: Anatomical variables analyzed in *Laguncularia racemosa* leaves from Mangue Seco and the Itaqui Port, Maranhão, Brazil.

Determined parameters <i>Laguncularia racemosa</i>	T statistic	p	Mangue Seco means	Itaqui Port means
Abaxial Stomata Polar Diameter (µm)	5.035	< .001	31.98*	27.08
Abaxial Stomata Equatorial Diameter (µm)	0.501	0.623	22.68	22.14
Abaxial Stomatal Density (est/mm ⁻²)	-6.391	< .001	73.71	104.96*
Abaxial Stomatal Index (mm ²)	-3.328 ^a	0.004	3.90	6.04*
Adaxial Stomata Polar Diameter (µm)	2.964 ^a	0.008	33.36*	26.62
Adaxial Stomata Equatorial Diameter (µm)	0.598 ^a	0.557	23.29	22.18
Adaxial Stomatal Density (µm)	-3.299 ^a	0.004	105.29	169.77*
Adaxial Stomatal Index (µm)	7.484	< .001	6.21*	4.61
Total Blade Thickness (µm)	13.723 ^a	< .001	776.28*	382.61
Upper Epidermis Thickness (µm)	7.164	< .001	25.82*	15.00
Lower Epidermis Thickness (µm)	6.986	< .001	29.16*	19.32
Palisade Parenchyma Thickness (µm)	2.992 ^a	0.008	220.85*	91.79
Lacunose Parenchyma Thickness (µm)	8.068 ^a	< .001	594.15*	208.08
Cuticle Thickness (µm)	9.488	< .001	9.41*	4.98
Midrib Diameter (µm)	-30.0 ^a	< .001	715.27	1474*
Petiole Diameter (µm)	8.214	< .001	1062*	1000

* Indicates significant difference at a 5% significance level.

The leaf blade of Mangue Seco plants is isobilateral in cross-section, and the adaxial and abaxial epidermis are unistratified, with small polyhedral cells. (Figs. 3A-B). A cuticle deposition on the upper epidermis is observed. Two to three layers of palisade parenchyma are noted below the adaxial epidermis, with two layers of the same parenchyma and the abaxial epidermis. Several lacunar parenchyma layers are noted in the central region, ranging from 8 to 12. A large number of astrosclereid-type sclereids were observed scattered among the parenchyma cells. Druse-type calcium oxalate crystals were also observed, evidenced by the arrow (Fig. 3B-C-D).

The leaves collected at Mangue Seco exhibited 50% thicker blades than those collected at the Itaqui Port, due to greater thickness of the cuticle (47%), upper epidermis (42%), lower epidermis (34%), palisade parenchyma (58%) and lacunar parenchyma (65%) compared to those collected at the Itaqui Port (Table 1).

The cross section of the midrib shows rectangular epidermal cells on the adaxial surface containing salt glands (Figs. 3C-D), while the epidermal cells on the abaxial surface are square to papillose. A median vascular bundle with xylem and phloem surrounded by a collenchyma sheath

is observed, surrounded by parenchyma cells containing druses (Figs. 3C-D). The midrib diameter of the leaves sampled from the Itaqui Port was 51.5% larger than leaves from Mangue Seco (Table 1).

The petiole of *L. racemosa* is composed of three vascular bundles (Figs. 3E-F), with xylem and phloem surrounded by a collenchyma sheath, and surrounding parenchyma cells containing numerous druses. Mean petiole diameter was 6% larger in leaves from Mangue Seco compared to the Itaqui Port (Table 1).

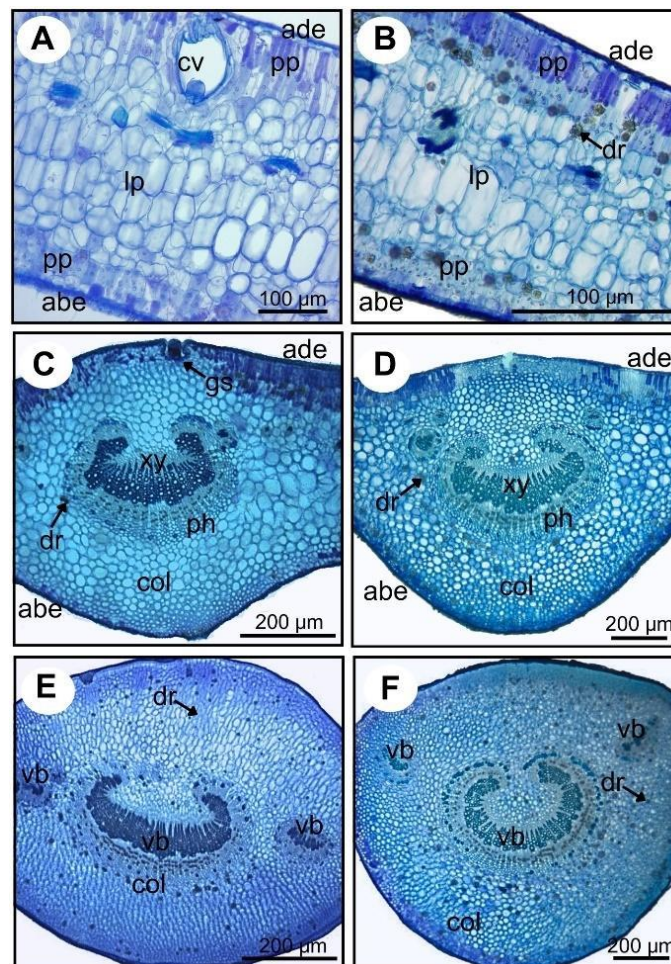


Fig. 3. Cross sections of *Laguncularia racemosa* from Mangue Seco (A,C,E) and Itaqui Port (B,D,F), Maranhão, Brazil. Cross section of a leaf blade (A,B), cross section of midrib (C,D), cross section of petiole (E,F). (**ade**: adaxial epidermis; **abe**: abaxial epidermis; **pp**: palisade parenchyma; **lp**: lacunar parenchyma; **cv**: cavity; **sg**: salt gland; **dr**: druses; **xy**: xylem; **ph**: phloem; **col**: collenchyma; **vb**: vascular bundles).

3.2. *Rhizophora mangle*

Rhizophora mangle is a hypostomatic species, *i.e.*, containing stomata only on the abaxial surface. In frontal view, the adaxial (Figs. 4A-B) and abaxial (Figs. 4E-F) epidermal cells are polyhedral, with straight anticlinal walls. The stomata are of the cyclocytic type, distributed

randomly throughout the leaf surface (Figs. 4E-F). The abaxial guard cells are small and exhibit external and internal periclinal wall thickening, leaving their lumen reduced.

The polar diameter of the stomata was 45% larger in the leaves from Mangue Seco. No difference in the equatorial diameter was observed. The stomatal density in the leaves from the Itaqui Port was 62% higher than those from Mangue Seco, with values of 260 est.mm⁻² and 98 est.mm⁻², respectively (Table 2).

Table 2. Anatomical variables analyzed in *Rhizophora mangle* leaves from Mangue Seco and the Itaqui Port, Maranhão, Brazil.

Determined parameters <i>Rhizophora mangle</i>	T statistic	p	Mangue Seco means	Itaqui Port means
Abaxial Stomata Polar Diameter (µm)	8.903	< .001	44.72*	24.22
Abaxial Stomata Equatorial Diameter (µm)	2.563	0.020	26.67	24.22
Abaxial Stomatal Density (et/mm ²)	-3.245 ^a	0.004	98.06	260.92*
Abaxial Stomatal Index (mm ²)	9.818	< .001	5.44*	1.90
Total Blade Thickness (µm)	7.654	< .001	635.75*	470.56
Upper Epidermis Thickness (µm)	3.829	< .001	14.61*	11.98
Lower Epidermis Thickness (µm)	-1.285 ^a	0.215	12.93	13.95
Palisade Parenchyma Thickness (µm)	9.867 ^a	< .001	172.24*	102.03
Lacunose Parenchyma Thickness (µm)	0.554 ^a	0.586	133.19	129.08
Cuticle Thickness (µm)	4.980	< .001	8.40*	5.98
Midrib Diameter (µm)	-0.674 ^a	0.509	604.76	617.76
Petiole Diameter (µm)	231.801	< .001	2265.60*	921.92

* Indicates significant difference at a 5% significance level.

The presence of numerous lenticels was observed on both the adaxial and abaxial surfaces, as evidenced by the arrows (Figs. 4C-D-E-F). Between 2–3 lenticels/mm² were observed on the adaxial (Fig. 4C) and abaxial (Fig. 4G) leaf surfaces of the leaves from Mangue Seco, while between 6–7 lenticels/mm² were observed on the adaxial (Fig. 4D) and abaxial (Fig. 4H) leaf surfaces of leaves from Itaqui Port.

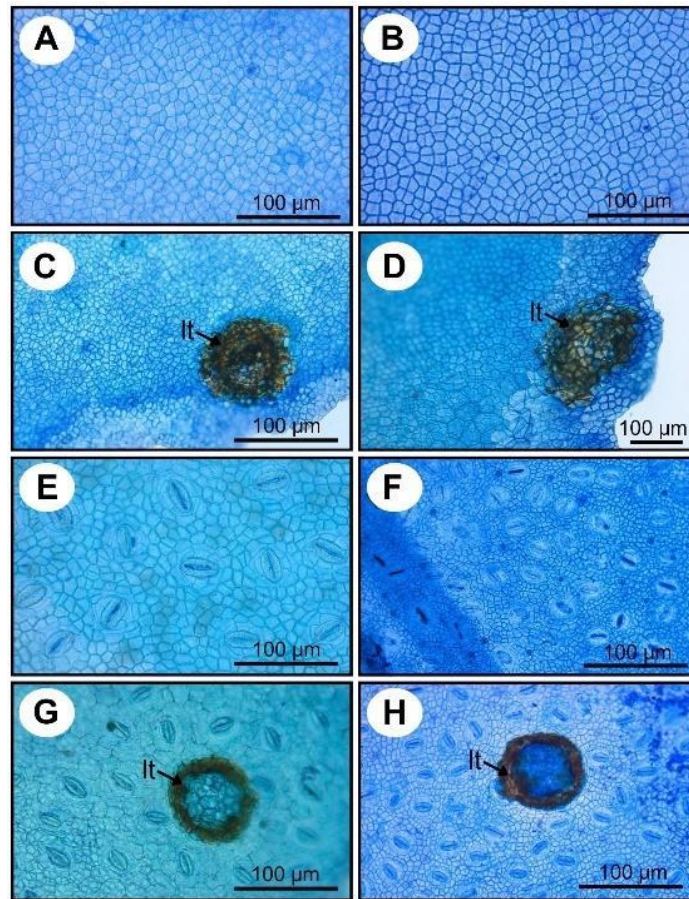


Fig. 4. Adaxial and abaxial paradermal section of *Rhizophora mangle* from Mangue Seco (A, C, E, G) and the Itaquí Port (B, D, F, H), in Maranhão, Brazil. Adaxial region (A, B, C, D), abaxial region (E, D, G, H); lenticels (lt).

In cross-section, *R. mangle* leaves exhibit a unistratified epidermis on both sides, with a shape ranging from square to rectangular, thickened and straight external periclinal walls, and thinner internal periclinal walls (Figs. 5A-B). The cuticle is deposited on the adaxial side of the leaf. The mesophyll is dorsiventral, and two to three layers of aquiferous hypodermis with thin cell walls are noted just below the adaxial epidermis. These cells contain phenolic compounds, especially close to the epidermis, with no marked differences between the two study sites. A palisade parenchyma in two or three layers of elongated and juxtaposed cells is noted below the hypodermis, followed by several layers of lacunar parenchyma, with irregular shaped and sized cells and large spaces between cells, which occupy the entire basal leaf region (Fig. 5A-B).

The leaf blade of *R. mangle* was 25.9% larger in the leaves from Mangue Seco, due to the greater thickness of the cuticle (29%), upper epidermis (18%) and palisade parenchyma (40%) observed in these leaves (Table 2).

There was no difference in the midrib diameter of samples from the two locations. However, when tissue distribution was assessed, the presence of denser vascular bundles was

observed in the midrib of the leaves from Mangue Seco (Fig. 5C), while bundles were more dispersed in leaves from the Itaqui Port (Fig. 5D). The diameter of the petiole of the leaves collected from Mangue Seco was 59% larger than that of the leaves from the Itaqui Port (Table 2). The petiole is delimited by a uniseriate epidermis, with continuous subepidermal collenchyma, formed by approximately eight cellular strata, and several layers of filling parenchyma are observed between the collenchyma and the vascular bundles. This structure in Mangue Seco leaves encompasses a vascular system formed by a closed central collateral bundle, denser than in the leaves from the Itaqui Port. Furthermore, two smaller vascular bundles are located close to the lateral projections (Fig. 5E), which were not observed in leaves from the Itaqui Port (Fig. 5F). Leaves from both locations also exhibit numerous druses inside their cells.

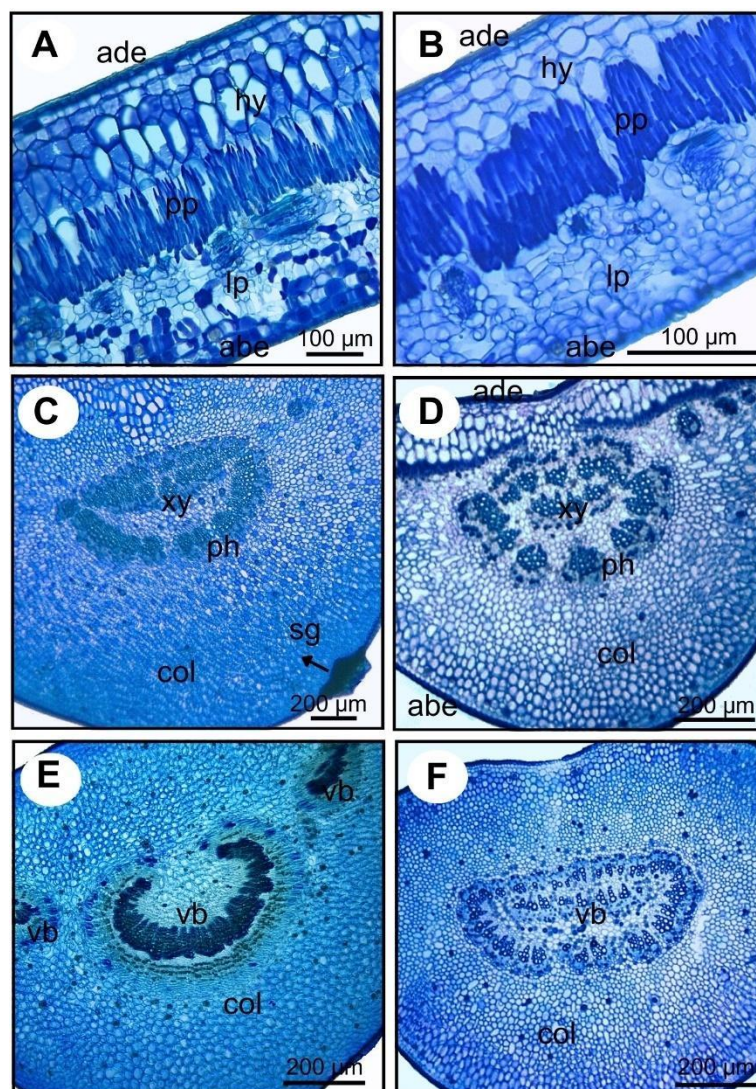


Fig. 5. Cross sections of *Rhizophora mangle* from Mangue Seco (A, C, E) and the Itaqui Port (B, D, F), in Maranhão, Brazil. Cross section of leaf blade (A, B), cross section of midrib (C, D), cross section of petiole (E, F). (**ade**: adaxial epidermis; **abe**: abaxial epidermis; **hy**: hypodermis; **pp**: palisade parenchyma; **lp**: lacunar parenchyma; **sg**: salt gland; **dr**: druses; **xy**: xylem; **ph**: phloem; **col**: collenchyma; **vb**: vascular bundles).

3.3. *Avicennia germinans*

Avicennia germinans leaves are dorsiventral and hypostomatic. In frontal view, adaxial (Figs. 6A-B) and abaxial (Figs. 6C-D) cells are polygonal with straight anticlinal walls. The stomata are of the paracytic and diacytic type, and randomly distributed throughout the leaf extension, except for the midrib.

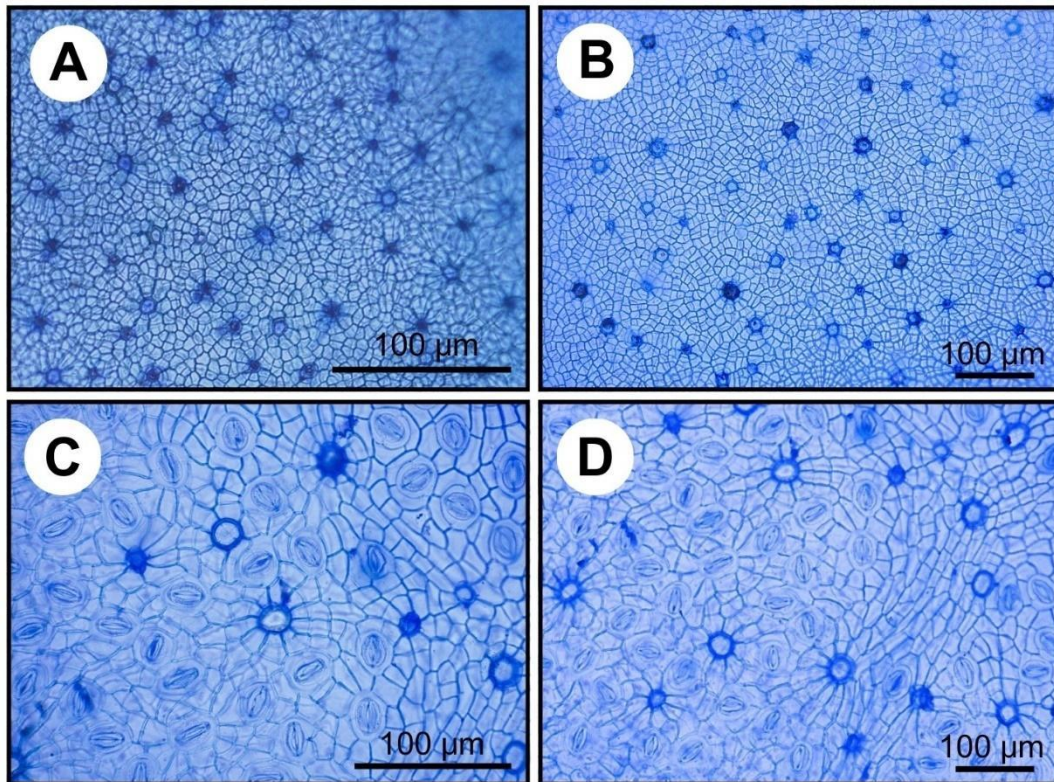


Fig. 6. Adaxial and abaxial paradermal sections of *Avicennia germinans* occurring in Mangue Seco (A, C) and Itaqui Port (B, D), in Maranhão, Brazil. Adaxial region (A, B), abaxial region (C, D).

A difference in the polar and equatorial diameter of *A. germinans* stomata on the abaxial surface was noted. Leaves from the Itaqui Port presented stomata with a polar diameter 9% and equatorial diameter 15% larger than those in from Seco, as well as the stomatal index, which was 28%, and stomatal density, 17% higher in these leaves (Table 3).

Table 3: Anatomical variables analyzed in *Avicennia germinans* leaves from Mangue Seco and the Itaqui Port.

Determined parameters <i>Avicennia germinans</i>	T statistic	p	Mangue Seco means	Itaqui Port means
Abaxial stomata polar diameter (µm)	-2.925 ^a	0.009	26.50	29.24*
Abaxial stomata equatorial diameter (µm)	-12.256 ^a	< .001	20.38	24.07*
Abaxial stomatal density (et/mm ²)	-5.594 ^a	< .001	167.52	203.86*
Stomatal index (mm ²)	-8.042	< .001	6.50	9.06*
Total blade thickness (µm)	6.463	< .001	404.99*	386.93
Upper epidermis thickness (µm)	1.098	0.287	16.16	15.11
Lower epidermis thickness (µm)	-1.977	0.064	19.31	22.22
Palisade parenchyma thickness (µm)	-4.587	< .001	136.28	159.87*
Lacunose parenchyma thickness (µm)	-3.921	0.001	116.71	147.19*
Cuticle thickness (µm)	9.302	< .001	9.13*	5.15
Midrib diameter (µm)	-0.156	0.878	1257.56	1911.16
Petiole diameter (µm)	-9.432 ^a	< .001	1570.30	1911.16*

* Indicates significant difference at a 5% significance level.

In cross-section, the leaves present a unistratified epidermis on both sides with variable cell shapes and straight external periclinal walls. A thick cuticle is deposited on the epidermal cells, in addition to large quantities of salt glands (Figs. 7A-B). The mesophyll of *A. germinans* is dorsiventral, and just below the adaxial epidermis two layers of aquiferous hypodermis containing large cells with thin walls are noted (Figs. 7A-B). The palisade parenchyma presents two layers of elongated and juxtaposed cells, and the lacunar parenchyma varies from four to eight layers, with varied intercellular spaces. Salt glands are located in the adaxial epidermis and trichomes on the abaxial surface (Figs. 7A-B). Hypertrophy (increase in volume) and hyperplasia (increase in number) of a certain group of cells were observed in specific mesophyll regions, characterizing the formation of galls in these regions (Fig. 7B).

The total thickness of the leaf blade and cuticle of *A. germinans* leaves from Mangue Seco were 4% and 44% greater than in leaves from the Itaqui Port. On the other hand, the thickness of the palisade parenchyma and lacunar parenchyma were smaller in this location (Table 3). There was no difference in the diameter of the midrib from both collection sites, as well as in tissue distribution, where the presence of closed vascular bundles with large amounts of collenchyma

around the bundles was observed, surrounded by parenchyma containing several druses (Figs. 7C-D). The diameter of the petiole of the leaves collected in the Itaqui Port was 17% greater than from Mangue Seco (Table 3).

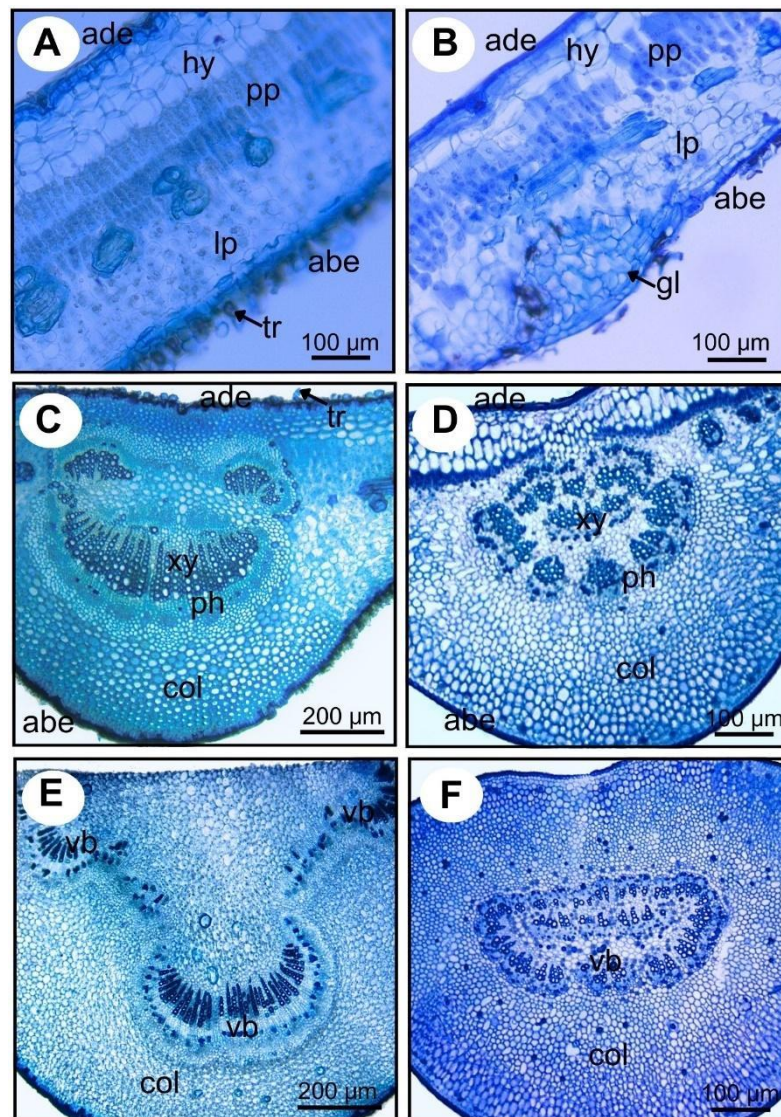


Fig. 7. Cross sections of *Avicennia germinans* from Mangue Seco (A,C,E) and Porto do Itaqui (B,D,F), Maranhão, Brazil. cross section of leaf blade (A,B), cross section of midrib (C,D), cross section of petiole (E,F). (**ade**: adaxial epidermis; **abe**: abaxial epidermis; **hy**: hypodermis; **pp**: palisade parenchyma; **lp**: lacunar parenchyma; **tr**: trichomes; **gl**: gall; **xy**: xylem; **ph**: phloem; **col**: collenchyma; **vb**: vascular bundles).

4. Discussion

São Marcos Bay is a coastal area particularly vulnerable to regional environmental changes, creating an ecotone where land and water interact. One of the main factors that influences the concentration of minerals and pollutants in the areas near the Itaqui Port is the intense

movement of large ships (Carvalho-Neta et al., 2019). These ships transport a wide variety of industrialized products, as well as petroleum byproducts, iron ore and coal, to different parts of the world. The intense industrial activity associated with these operations can cause pollution variations, negatively impacting mangrove areas around the bay.

Studies conducted in São Marcos Bay, Maranhão, have noted high concentrations of metals and organic compounds present in sediments collected near the Itaqui Port, with levels above the limits acceptable by national standards (Oliveira et al., 2014; Corrêa et al., 2023; Silva Montes et al., 2023). Mangrove ecosystems present several important characteristics associated with metal accumulation and retention, especially the fact that mangrove forest distributions contribute to the deposition of fine organic matter particles and, consequently, associated metals (Victória et al., 2020). Thus, plants present in these areas may develop anatomical changes in response to environmental stressors.

The ratios between the polar and equatorial diameter of the abaxial and adaxial stomata of *L. racemosa* from Mangue Seco were 1.43 and 1.41, respectively, while those from the Itaqui Port were 1.22 in the abaxial stomata and 1.20 in the adaxial stomata. In *A. germinans*, the ratio of the abaxial stomata was 1.3 and 1.21 for Mangue Seco and Itaqui Port, respectively. For *R. mangle*, the adaxial stomata ratio was 1.68 for leaves from Mangue Seco and 1.0 for the Itaqui Port. Stomata functionality refers to this ratio and provides an indication of their shape, *i.e.*, the higher the ratio, the more ellipsoid their shape and the greater their function in leaves (Castro et al., 2009; Batista et al., 2010; Oliveira & Miglioranza, 2014). A commonly observed strategy to avoid pollutants is an increase in stomatal density associated with a decrease in stomatal size. Therefore, greater stomatal functionality may contribute to greater efficiency in water use in *L. racemosa*, *A. germinans* and *R. mangle* plants from Mangue Seco, allowing for the capture of CO₂ with a reduced stomatal opening area.

The same result has been reported in studies with non-mangrove species, such as Aïdar et al. (2002) who reported that the size and density of stomata may undergo changes, such as decreases in number and size, in *Hymenaea courbaril* leaves, a tree species belonging to the Fabaceae family, exposed to high CO₂ levels, suggested as a strategy to minimize gas entry. Similarly, Alves et al. (2001) reported a decrease in the size of stomata in *Tradescantia* L. (Commelinaceae) leaves, a perennial herb, grown in urban areas.

Similar results to this study were noted for an assessment conducted on the coast of São Paulo, Brazil, by Silva et al., (Silva et al., 2010), who reported a relatively smaller number of stomata on both leaf surfaces of *L. racemosa* from an impacted mangrove, the Santos estuary. Although the authors did not collect direct data on CO₂ levels in the region, they suggest that its concentration in the impacted region is significantly higher than in the unaffected area (the Peruíbe

estuary) and believe that the reduction in the number of stomata reflects an adaptive strategy to reduce CO₂ entry into leaves in these environments. Stomatal functionality and index are attributes that may, thus, be related to the optimization of CO₂ uptake by leaves, since more functional stomata allow for a greater uptake of this gas with less water losses due to the time spent in the opening and closing process.

Stomata are the main entry route of gaseous pollutants into leaves, and their characteristics, such as density and size, can vary significantly (Uzu et al., 2010). Stomatal density has been widely studied and is associated with several environmental factors, such as humidity, pollutant concentration and temperature. An increase in stomatal density at the contaminated site in the three investigated species was noted, for *L. racemosa* on both the adaxial surface (105 to 169 et.mm⁻²) and abaxial surface (73 to 104 et.mm⁻²), similar to *R. mangle*, with a significant increase on the abaxial surface (98 to 260 et.mm⁻²) and *A. germinans* (167 to 203 et.mm⁻²).

These results corroborate those reported by Nguyen et al. (2017), in a study carried out in an artificial mangrove constructed in the LongThanh mangrove forest, located in southern Vietnam, with *Rhizophora apiculata* (Blume) grown in three different soil/water environments under metal (chromium) stress, noting higher stomatal density in these individuals. Ayala-Cortés et al. (2023), in a study in the Tampamachoco Lagoon (Gulf of Mexico slope) with *Rhizophora mangle* also detected higher stomatal density in individuals exposed to pollution, as did Deurwaerder et al. (2016), in the Mikindani mangrove forest in Mombasa, Kenya, who reported increased stomatal density in *Avicennia marina* and *Rhizophora mucronata* under stress conditions, such as siltation.

Higher stomatal density may be related to high light radiation or low water availability conditions (Barbosa et al., 2018). These factors affect stomatal conductance, which plays a crucial role in regulating gas exchange and water loss through leaves. However, stomatal frequency should not be considered only in terms of transpiration, but also in relation to the general state of the environment in which the plants are found.

As with stomatal density, the stomatal index was also evaluated, higher at the Itaquí Port in *L. racemosa* on the abaxial surface, similar to *A. germinans*. Ayala-Cortés et al. (2023) in a study in Mexico, observed a higher stomatal index in *R. mangle* in areas close to power plants, presenting high metal contamination. Chaudhary and Rathore (2018) in Gandhinagar, India, also reported that the stomatal index of *Ficus benghalensis* was higher in a site highly polluted by suspended particles when compared to sites with low pollution. Studies often show an increase in the stomatal index, as found in Argentina for *Ligustrum lucidum* Aiton f. (Oleaceae) (Bruno et al., 2007) and in Romania for some Fabaceae species (Gostin, 2009) or stomatal density, as observed

in Brazil in *Eugenia uniflora* L. (Myrtaceae) (Alves et al., 2008), and *Tradescantia pallida* (Rose) D.R. Hunt (Commelinaceae) (Crispim et al., 2014), in more polluted or urbanized locations.

In addition to stomata changes, variations in the thickness of various tissues were also observed in the studied three species in response to environmental contamination. Under the influence of environmental factors, mangrove plants can develop different strategies, including anatomical variations, to maintain and propagate in different environments. Thus, it is possible to use anatomical characteristics as a tool for selecting plants that are better adapted to different environmental conditions. In this sense, a decrease in the thickness of the cuticle was observed in *L. racemosa*, *A. germinans* and *R. mangle* in Porto do Itaqui, which is a structurally complex tissue that plays an important role in water control on leaf surfaces. Since the cuticular surface is the main barrier between the environment and the plant tissues, there is direct contact with atmospheric pollutants. In addition, the cuticle can play contrasting roles in relation to pollution, being a protective layer or a pathway for absorption of metals, which may be related to the size of the particles (Shahid et al., 2017). The observed cuticle decrease may have occurred in response to contaminants present in the environment, and the thinner the cuticle, the smaller the contact area.

Pimentel Victorio et al. (2023), in a study in Rio de Janeiro, Brazil, reported decreases in the thickness of the cuticle and epidermis in *L. racemosa* in areas contaminated by zinc, aluminum and lead, and a reduction in the thickness of the epidermis, palisade parenchyma and lacunar parenchyma in impacted mangroves close to polluting gases, which exhibit suspended particles above the permitted daily air quality standard (Silva et al., 2010). In both cases, the authors suggest that the contaminant particles suspended in the air reduced the amount and quality of radiation incident on the leaves, leading to lower photosynthetic rates.

Alves et al. (2001) also observed a decrease in the thickness of the palisade parenchyma in leaves of *Tradescantia* sp. exposed to air pollution in urban centers. The authors suggested that this reduction is caused by a decrease in intercellular spaces, which hinders the spread of pollutants within leaves. A similar phenomenon may have occurred in *L. racemosa*, *R. mangle* and in this study, possibly caused by a decrease in intercellular spaces, which would represent an adaptation to hinder pollutant movement within leaves, since the Itaqui Port is one of the largest ports in the world, with one of the largest flows of unloading of ships and, consequently, higher pollutant concentrations.

According to Silva et al. (2010), no differences in the size of the epidermis in cross-section of leaves of *Avicennia schaueriana* Stapf. and Leechman ex. Moldenke and *R. mangle* from impacted and non-impacted environments in the Santos estuary, São Paulo were observed. However, Melo et al. (2007) reported that some species develop changes in the thickness of leaf mesophyll tissues to enable better plasticity under different stress conditions.

In *A. germinans*, an increase in the thickness of the palisade and lacunar parenchyma was observed without significantly altering the thickness of the total blade, which may be an indication that the species is under environmental stress, but without altering all of its structures.

A large number of salt glands were observed on the leaf blades of *L. racemosa* (Fig. 3) and *A. germinans* (Fig. 6). These structures play a crucial role in preventing excessive accumulation of mineral ions in the tissues by secreting excess salt in the form of saline solutions (Appenzato-da-Glória & Carmelo-Guerreiro, 2003). Numerous leaf lenticels were observed in *R. mangle*. These comprise additional gas exchange sites and may originate from scars resulting from the fall of trichomes, stomata or epidermal cells located over secretory structures (Vaz et al., 2018). The significant increase in the number of lenticels in leaves from the Itaquí Port may indicate higher gas exchange rates. Since *R. mangle* lacks salt-secreting glands, in this case lenticels may perform a similar function by aiding in the elimination of surface minerals, metals and other pollutants such as zinc and copper (Victória et al., 2024).

Several galls were identified in the cross sections of *A. germinans* leaf blades of from the Itaquí Port (Fig. 7B), the result of the plant's attempts to isolate or neutralize pathogens in a certain leaf regions. These structures were also observed in studies carried out with *A. germinans* under environmental stress (Gonçalves-Alvim et al., 2001). Galls are generally caused by a defensive response of the plants to infestation/infection by pathogens/parasites, which act predominantly on the abaxial portion of the mesophyll, forming mainly on the abaxial face of the leaf surface (Mendonça & Almeida-Cortez, 2007). In the present study, the cross sections of the blade that presented galls did not show any histological evidence of aggressive organisms, hindering the identification of the causative agent of this symptom. However, it was possible to verify that the causative agent acted virulently only on the plants from the Itaquí Port site, with no signs of gall formation observed in Mangue Seco plants.

Numerous calcium oxalate crystals were observed in the form of druses, which may increase light capture, benefiting internal leaf tissue. Furthermore, druses maintain low calcium concentration near stomatal cells, they are involved in stomatal opening. Higher numbers of druses may be associated with several metabolism alterations, including those caused by stress due to excess metals (Silva et al., 2010). This may explain the high number of druses observed in the histological analysis carried out for *L. racemosa* and *R. mangle* in the present study.

An increase in the midrib was observed in *L. racemosa* in the contaminated site (Table 1), commonly related to photosynthetic capacity and the transport of assimilates, which can be altered in situations of high levels of pollutant gases (Seth et al, 1999). Silva et al. (2010), in a study near the largest port in Latin America, located in São Paulo, Brazil, also observed an increase in the midrib of *R. mangle* in impacted mangroves, which may be related to a greater flow of

photoassimilates and water. Larger amounts of phloem cells allow for greater carbohydrate translocation (Okada et al., 2021), essential for maintaining plant growth (Castro et al., 2009). Silva et al. (2010) also reported an influence of atmospheric pollutants on radiation leaf incidence, leading to an increase in the vascular bundles of *L. racemosa* in contaminated areas.

The presence of numerous trichomes in this species was also observed. Trichomes in plants subjected to treatment with metals are widely discussed in the literature, being described as epidermis structures that can accumulate and/or secrete metals, given that these cells are part of the outermost leaf tissue (Salt et al., 1995; MacFarlane & Burchett, 1999; Küpper et al., 2001; Souza et al., 2009).

As with other structures, a larger petiole diameter was also observed in leaves from the Itaqui Port in *L. racemosa* and *A. germinans*, a response to their greater thickness, which requires larger amounts of support tissue to support the greater leaf weight.

Declaration of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the Maranhão Foundation for Research and Scientific and Technological Development (06656/22). This study was partially funded by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel grant (88887.955226/2024-00).

Conclusion

The leaf anatomy of *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans* showed different responses between Mangue Seco leaves and the Itaqui Port leaves, a highly contaminated environment, indicating that these parameters can be used to differentiate impacted sites. *L. racemosa* and *R. mangle* leaves from the Itaqui Port exhibited thinner leaf blades, and lower stomatal functionality, while *A. germinans* showed increase in mesophyll thickness, without changing the thickness of the leaf blades. All three species showed thinner cuticles and higher stomatal density in Itaqui Port. These changes may suggest adaptation to habitats subject to environmental stressors. The diversity in anatomical responses observed between species may be crucial for their survival and maintenance in impacted areas, in addition to providing a useful tool for assessing and monitoring environmental quality. Therefore, these anatomical parameters can serve as efficient biological indicators to distinguish between impacted and non-impacted areas,

contributing to conservation and environmental management strategies in coastal regions. The findings indicate that port activities influence leaf anatomy and, consequently, the ecology of mangrove species, altering their phenology in the long term, as well as nutrient cycling, nutrient absorption levels and soil oxygenation. The applied biological methodology serves as a damage indicator, with the advantage of being inexpensive.

References

- Adhikari, S., Marcelo-Silva, J., Rajakaruna, N., Siebert, S.J., 2022. Influence of land use and topography on distribution and bioaccumulation of potentially toxic metals in soil and plant leaves: A case study from Sekhukhuneland, South Africa. *Science of The Total Environment*. 806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150659>.
- Aidar, M.P.M., Martinez, C.A., Costa, A.C., Costa, P.M.F., Dietrich, S.M.C., Buckeridge, M.S., 2002. Effect of atmospheric CO₂ enrichment on the establishment of seedlings of jatobá, *Hymenaea courbaril* L. (Leguminosae, Caesalpinioideae). *Biota neotropica*. 2, 01-10. <https://doi.org/10.1590/S1676-06032002000100008>.
- Al-Kahtany, K., Nour, H.E., El-Sorogy, A.S., Alharbi, T., 2023. Ecological and health risk assessment of heavy metals contamination in mangrove sediments, Red Sea coast. *Marine Pollution Bulletin*. 192, 115000. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115000>.
- Alves, E.S., Giusti, P., Domingos, M., Saldiva, P.H., Guimarães, E.T., Lobo, D.J., 2001. Estudo anatômico foliar do clone híbrido 4430 de *Tradescantia*: alterações decorrentes da poluição aérea urbana. *Brazilian Journal of Botany*. 24, 567-576. <https://doi.org/10.1590/S0100-84042001000500012>.
- Alves, E.S., Tresmondi, F., Longui, E.L., 2008. Análise estrutural de folhas de *Eugenia uniflora* L. (Myrtaceae) coletadas em ambientes rural e urbano, SP, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*. 22, 241-248. <https://doi.org/10.1590/S0102-33062008000100023>.
- Appezato-da-glória, B., Carmelo-guerreiro, S.M., 2003. *Anatomia Vegetal*, second ed. UFV, Viçosa.
- Appezato-da-glória, B., Carmelo-guerreiro, S.M., 2003. *Anatomia Vegetal*, second ed. UFV, Viçosa.
- Ayala-Cortés, M., Barrera-Huertas, H.A., Sedeño-Díaz, J.E., López-López, E., 2023. Impact of particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) from a thermoelectric power plant on morpho-functional traits of *Rhizophora mangle* L. leaves. *Forests*. 14, 01-21. <https://doi.org/10.3390/f14050976>.
- Barbosa, L.C., Porto, S.M., Bertolde, F.Z., 2018. Análise estomática de duas espécies arbóreas nativas de Mata Atlântica. *Revista Pindorama*. 8, 1-9.

- Batista, L.A., Guimarães, R.J., Pereira, F.J., Carvalho, G.R., Castro, E.M.D., 2010. Anatomia foliar e potencial hídrico na tolerância de cultivares de café ao estresse hídrico. *Revista Ciência Agronômica*. 41, 475-481. <https://doi.org/10.1590/S1806-66902010000300022>.
- Bouillon, S., Borges, A.V., Castañeda-Moya, E., Diele, K., Dittmar, T., Duke, N.C., Twilley, R.R., 2008. Mangrove production and carbon sinks: a revision of global budget estimates. *Global biogeochemical cycles*. 22, 01-12. <https://doi.org/10.1029/2007GB003052>.
- Boulhosa, M.B.M., Souza Filho, P.W.M., 2009. Reconhecimento e mapeamento dos ambientes costeiros para geração de mapas de ISA ao derramamento de óleo, Amazônia Oriental. *Revista Brasileira de Geofísica*. 27, 23-27.
- Bruno, G., Stiefkens, L., Hadid, M., Liscovsky, I., Cosa, M.T., Dottori, N., 2007. Efecto de la contaminación ambiental en la anatomía de la hoja de *Ligustrum lucidum* (Oleaceae). *Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica*. 42, 231-236.
- Carvalho Fernandes, Ferraz, R.S.C., 2022. Viabilidade da instalação da turbina minesto deep green na baía de São Marcos. *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação*. 8, 1859-1882. <https://doi.org/10.51891/rease.v8i10.7297>.
- Carvalho-neta, R.N.F., Abreu-silva, A.L., 2013. Glutathione S-Transferase as biomarker in *Sciades herzbergii* (Siluriformes: Ariidae) for environmental monitoring: the case study of São Marcos Bay, Maranhão, Brazil. *Latin American Journal of Aquatic Research*. 41, 217-225. <https://doi.org/10.3856/vol41-issue2-fulltext-2>.
- Carvalho-Neta, R.N.F., Mota Andrade, T.D.S.D.O., Oliveira, S.R.S., Torres Junior, A.R., Cardoso, S.W., Santos, D.M.S., Brito, N.M., 2019. Biochemical and morphological responses in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) as indicators of contamination status in mangroves and port areas from northern Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*. 26, 15884-15893. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04849-0>.
- Castro, E.M., Pereira, F.J., Paiva, R., 2009. *Histologia Vegetal: Estrutura e Função de Órgãos Vegetativos*. UFLA, Lavras.
- Chaudhary, I.J., Rathore, D., 2018. Suspended particulate matter deposition and its impact on urban trees. *Atmospheric Pollution Research*. 9, 1072-1082. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.04.006>.
- Clough, B., Tan, D.T., Buu, D.C., 2000. Canopy leaf area index and litter fall in stands of the mangrove *Rhizophora apiculata* of different age in the Mekong Delta, Vietnam. *Aquatic Botany*. 66, 311-320.
- Corrêa, J.J.M., Cutrim, M.V.J., da Cruz, Q.S., 2023. Evaluation of metal contamination in surface sediments and macroalgae in mangrove and port complex ecosystems on the Brazilian equatorial

margin. Environmental Monitoring and Assessment. 195, 432. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11024-z>.

Crispim, B.A., Sposito, J.C., Mussury, R.M., Seno, L.O., Grisolia, A.B., 2014. Effects of atmospheric pollutants on somatic and germ cells of *Tradescantia pallida* (Rose) DR HUNT cv. purpurea. Anais da Academia Brasileira de Ciências. 86, 1899-1906. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201420140338>.

Cutter, E.G., 1986. Anatomia vegetal Parte I Células e tecidos, second. ed. Roca, São Paulo.

Deng, H., He, J., Feng, D., Zhao, Y., Sun, W., Yu, H., Ge, C., 2021. Microplastics pollution in mangrove ecosystems: a critical review of current knowledge and future directions. Science of the Total Environment. 753, 13-14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142041>.

Deurwaerder, H., Okello, J.A., Koedam, N., Schmitz, N., Steppe, K., 2016. How are anatomical and hydraulic features of the mangroves *Avicennia marina* and *Rhizophora mucronata* influenced by siltation?. Trees. 30, 35-45. <https://doi.org/10.1007/s00468-016-1357-x>.

Ernst, W.H.O., Peterson, P.J., 1994. The role of biomarkers in environmental assessment Terrestrial plants. Ecotoxicology. 3, 180-192. <https://doi.org/10.1007/BF00117083>.

Ferreira, S.C.C., da Silva, K.S., Farias, P.E.S., Coutinho, A.B., Zanandrea, I., 2024. Efeitos do manganês na morfologia da *Lemna minor* L.(Araceae). Boletim do Laboratório de Hidrobiologia. 33, 01-06. <https://doi.org/10.18764/1981-6421e2023.7>.

Gavilanes, M.L., Silva, A.M., Freitas Dias, M.V., Oliveira, J.A., Corrêa, F.F., Almeida Rodrigues, L.C., Duarte, V.P., 2020. Estrutura foliar de *Byrsonima coccolobifolia* Kunth.(Malpighiaceae) em ambiente de cerrado e campo rupestre. Research, Society and Development. 9, e14991210077. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i12.10077>.

Gomez-Perez, S.L., Haus, J.M., Sheean, P., Patel, B., Mar, W., Chaudhry, V., Braunschweig, C., 2016. Measuring abdominal circumference and skeletal muscle from a single cross-sectional computed tomography image: a step-by-step guide for clinicians using National Institutes of Health ImageJ. Journal of Parenteral and Enteral Nutrition. 40, 308-318. <https://doi.org/10.1177/0148607115604149>.

Gonçalves-Alvim, S.J., Santos, M.C.V.D., Fernandes, G.W. 2001. Leaf Gall Abundance on *Avicennia germinans* (Avicenniaceae) along an Interstitial Salinity Gradient 1. Biotropica. 33, 69-77. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7429.2001.tb00158.x>.

Gostin, I.N., 2009. Air pollution effects on the leaf structure of some Fabaceae species. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca. 37, 57-63. <https://doi.org/10.15835/nbha3723078>.

Gualberto, G.L.F., Sousa, K.R.S., da Silva Bezerra, D., 2023. Análise temporal de alterações nas áreas de manguezais e apicuns do Brasil entre 1985 a 2019. Revista Uniaraguaia. 18, 48-62.

- Kilca, R.V., Melo Junior, J.C.F., Esemann Quadros, K., Larcher, L., Pfuetzenreuter, A., 2019. Os manguezais e marismas da Baía Babitonga: uma síntese. Revista CEPSUL - Biodiversidade e Conservação Marinha. 8, eb2019002. <https://doi.org/10.37002/revistacepsul.vol8.682eb2019002>.
- Kraus, J., Arduin, M., 1997. Manual básico de métodos em morfologia vegetal. EDUR, Seropédica.
- Küpper, H., Lombi, E., Zhao, F.J., Wieshammer, G., McGrath, S.P., 2001. Cellular compartmentation of nickel in the hyperaccumulators *Alyssum lesbiacum*, *Alyssum bertolonii* and *Thlaspi goesingense*. Journal of Experimental Botany. 52, 2291-2300. <https://doi.org/10.1093/jexbot/52.365.2291>.
- Lacerda, L.D., Ward, R.D., Borges, R., Ferreira, A.C., 2022. Mangrove trace metal biogeochemistry response to global climate change. Frontiers in Forests and Global Change. 5, 817992. <https://doi.org/10.3389/ffgc.2022.817992>.
- Lewis, M., Pryor, R., Wilking, L., 2011. Fate and effects of anthropogenic chemicals in mangrove ecosystems: a review. Environmental pollution. 159, 2328-2346. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.027>.
- Li, Z., Pan, F., Xiao, K., Li, H., Zheng, C., Wang, X., Zhang, L., 2022. An integrated study of the spatiotemporal character, pollution assessment, and migration mechanism of heavy metals in the groundwater of a subtropical mangrove wetland. Journal of Hydrology. 612, 128251. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128251>.
- Lovelock, C.E., Atwood, T., Baldock, J., Duarte, C.M., Hickey, S., Lavery, P.S., Steven, A., 2017. Assessing the risk of carbon dioxide emissions from blue carbon ecosystems. Frontiers in Ecology and the Environment. 15, 257-265. <https://doi.org/10.1002/fee.1491>.
- MacFarlane, G.R., Burchett, M.D., 1999. Zinc distribution and excretion in the leaves of the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. Environmental and Experimental Botany. 41, 167-175. [https://doi.org/10.1016/S0098-8472\(99\)00002-7](https://doi.org/10.1016/S0098-8472(99)00002-7).
- 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, 1454-1464. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.059>.
- Machado, W., Gueiros, B.B., Lisboa-Filho, S.D. Lacerda, L.D., 2005. Trace metals in mangrove seedlings: role of iron plaque formation. Wetlands Ecology and Management. 13, 199-206. <https://doi.org/10.1007/s11273-004-9568-0>.
- Martins, J.C.S., Mochel, F.R., 2022. Main spills of diesel oil and fuel oils in mangrove ecosystems in Brazil from 1975 to 2022. International Journal of Biological and Natural Sciences. 2, 1-13. <https://doi.org/10.22533/at.ed.813272220103>.

Maurya, K., Mahajan, S., Chaube, N., 2021. Remote sensing techniques: Mapping and monitoring of mangrove ecosystems—A review. *Complex & Intelligent Systems*. 7, 2797-2818. <https://doi.org/10.1007/s40747-021-00457-z>.

Mendonça, I.V.D.S., Almeida-Cortez, J.S., 2007. Caracterização da galha induzida por ácaro em *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn (Combretaceae). *Biota Neotropica*. 7, 163-170. <https://doi.org/10.1590/S1676-06032007000300018>.

Melo, H.C., Castro, E.M., Soares, A.M., Melo, L.A., Alves, J.D., 2007. Alterações anatômicas e fisiológicas em *Setaria anceps* Stapf ex Massey e *Paspalum paniculatum* L. sob condições de déficit hídrico. *Hoehnea*. 34, 145-153. <https://doi.org/10.1590/S2236-89062007000200003>.

Mori, S.A., Berkovi, A., Gracie, C.A., Hecklau, E.F., 2011. Tropical plant collecting: From the Field to the Internet. Tecc, Florianópolis. <https://doi.org/10.14351/0831-0005-28.1.119>.

Nguyen, K.L., Nguyen, H.A., Richter, O., Pham, M.T., 2017. Ecophysiological responses of young mangrove species *Rhizophora apiculata* (Blume) to different chromium contaminated environments. *Science of the Total Environment*. 574, 369-380. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.063>.

Nunes, B., Paixão, L., Nunes, Z., Amado, L., Ferreira, M. A., Rocha, R., 2020. Use of biochemical markers to quantify the toxicological effects of metals on the fish *Sciades herzbergii*: potential use to assess the environmental status of Amazon estuaries. *Environmental Science and Pollution Research*. 27, 30789-30799. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09362-3>.

Oliveira, E.C., Miglioranza, É., 2014. Densidade e distribuição estomática em mandioca *Manihot esculenta* Crantz cultivar IAC 576-70. *Scientia Agropecuaria*. 5, 135-140. <http://dx.doi.org/10.17268/sci.agropecu.2014.03.03>.

Oliveira, S.R.S., Batista, W.D.S., Sousa, J.B.M., Noletto, K.S., Arouche Lima, I.M., Andrade, T.S.M., Carvalho Neta, R.N.F., 2019. Enzymatic and histological biomarkers in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) in an industrial port on the north coast of Brazil. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 102, 802-810. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02594-1>.

Okada, T., Mito, Y., Akiyama, Y.B., Tokunaga, K., Sugino, H., Kubo, T., Kuwae, T., 2021. Green port structures and their ecosystem services in highly urbanized Japanese bays. *Coastal Engineering Journal*. 63, 310-322. <https://doi.org/10.1080/21664250.2021.1911194>.

Operações portuárias, Movimentação de carga no Porto Itaquí. Disponível em: <https://www.portodoitaqui.com/porto-do-itaqui/operacoes-portuarias/movimentacao-de-carga>. Acesso em: 22 ago. 2024.

Pena, P.G.L., Northcross, A.L., Lima, M.A.G.D., Rêgo, R.D.C.F., 2020. Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão. *Cadernos de saúde pública*. 36, e00231019. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00231019>.

The Jamovi Project (2024). Jamovi (Version 2.5) [Software]. Retrieved from: <https://www.jamovi.org>.

Reef, R., Feller, I.C., Lovelock, C.E., 2010. Nutrition of mangroves. *Tree Physiology*. 30, 1148-1160. <https://doi.org/10.1093/treephys/tpq048>.

Ribeiro, E.S., Pereira, M.P., de Castro, E.M., de Resende Baroni, G., Duarte, V.P., de Pádua, M.P., Pereira, F.J., 2024. Growth, gas exchange, and leaf anatomy of *Echinodorus grandiflorus* (Cham. & Schltr.) Micheli under Pb contamination. *Environmental Science and Pollution Research*. 31, 41059-41068. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33851-4>.

Salt, D.E., Prince, R.C., Pickering, I.J., Raskin, I., 1995. Mechanisms of cadmium mobility and accumulation in Indian mustard. *Plant Physiology*. 109, 1427-1433. <https://doi.org/10.1104/pp.109.4.1427>.

Seth, G., Pritchard, H.H.R., Stephen, P., Curt, M.P., 1999. Elevated CO₂ and plant structure: a review. *Global Change Biology*. 5, 807-837. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131937>.

Souza, V.L., Silva, D.D.C., Santana, K.B., Mielke, M.S., Almeida, A.A.F.D., Mangabeira, P.A.O., Rocha, E.A., 2009. Efeitos do cádmio na anatomia e na fotossíntese de duas macrófitas aquáticas. *Acta Botanica Brasilica*. 23, 343-354. <https://doi.org/10.1590/S0102-33062009000200006>.

Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Schreck, E., Xiong, T., Niazi, N.K., 2017. Absorção foliar de metais pesados, toxicidade e desintoxicação em plantas: Uma comparação da absorção foliar e de metais da raiz. *Journal of Dangerous Materials*. 325, 36-58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.06>.

Silva, J.M., Martins, M.B.G., Cavalheiro, A.J., 2010. Caracterização anatômica e perfis químicos de folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf. & Leech. ex Moldenke e *Rhizophora mangle* L. de manguezais impactados e não impactados do litoral paulista. *INSULA - Revista de Botânica*. 39, 14-33. <https://doi.org/10.5007/2178-4574.2010v39p14>.

Silva Montes, C., Paixão, L. F., Nunes, B., Nunes, Z.M.P., Ferreira, M.A.P., da Rocha, R. M., 2023. Investigating spatial-temporal contamination for two environments of the Amazon estuary: A multivariate approach. *Marine Environmental Research*. 185, 105883. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2023.105883>.

Stupp, D.R.G., Kolichski, M.B., Garcia, L., Ramos, E., 2019. Recuperação da vegetação de Manguezal: estudo de caso do rio Saboó (Santos-SP). *Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade*. 16, 67-86. <https://doi.org/10.22292/mas.v16i8.650>.

Suzuki, K.N., Sondermann, N.N., Machado, E.C., Machado, W., Bellido, A.V.B., Bellido, L.F., Lopes, R.T., 2016. Metal sorption by sediments from a mangrove reforestation area in Guanabara Bay (SE Brazil) revealed by using radiotracers. *Journal of Sedimentary Environments*. 1, 292-296. <https://doi.org/10.12957/jse.2016.23707>.

- Vaz, P.P., Souza, P.R., Alves, F.M., Arruda, R.D.C.D.O., 2018. Cork-warts on leaves of Lauraceae: confirming a suspicion. *Plant Systematics and Evolution*. 304, 723-729. <https://doi.org/10.1007/s00606-018-1500-9>.
- Verde, Q.F.L., da Silva Macedo, E., de Carvalho Marques, G.E., Vasconcelos, N.D.S.L.S., Lima, T.C.M., de Maria Ferreira, A.M.F., 2023. Effect of lead bioconcentration on leaf morphology and histology of aquatic macrophyte *Hydrocleys nymphoides* (Willd.). *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*. 16, 1-14. <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2023v16n3e11087>.
- [74] Victória CP, Santos M, Mello MC, Bento JPSP, Costa Souza M, Simas N K, & Arruda COR. (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: 23714-23729. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08606-6>
- Victória, C.P., Santos, M., Mello, M.C., Bento, J.P.S.P., Costa Souza, M., Simas, N.K., Arruda, C.O.R., 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, 23714-23729. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08606-6>.
- Victória, C.P., Santos, M.S., Alves, G.T., Bento, J.P.S.P., Ferreira, S.B.H., Souza, C.M., Arruda, C.O.R., 2024. Rapid detection of metals in red mangrove *Rhizophora mangle* leaves in a polluted environment in Brazil. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 21, 4157-4170. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05271-3>.
- Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Muñoz, M., Dumat, C., 2010. Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallouts. *Environmental Science & Technology*. 44, 1036-1042. <https://doi.org/10.1021/es902190uo>.
- Zoulias, N., Brown, J., Rowe, J., Casson, S.A., 2020. HY5 is not integral to light mediated stomatal development in Arabidopsis. *PLoS One*. 15, 01-13. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0222480>.

CAPÍTULO III

A ser submetido para publicação à revista Chemosphere

Biomarcadores e ocorrência de metais e metalóides em folhas de manguezais impactados na Baía de São Marcos, Maranhão, Brasil.

Resumo

Neste trabalho, investigou-se biomarcadores de estresse oxidativo e o nível de contaminação de diversos metais e metalóides em folhas de três espécies de plantas de mangue, a saber, *Rhizophora mangle* (Rhizophoraceae), *Laguncularia racemosa* (Combretaceae) e *Avicennia germinans* (Acanthaceae), coletados em duas áreas de manguezal na Baía de São Marcos, no estado do Maranhão. O primeiro ponto está localizado próximo à estação portuária Porto do Itaqui, considerado uma área potencialmente contaminada e o segundo, na Praia do Mangue Seco, usado como uma área parcialmente preservada. Nas amostras coletadas no Porto de Itaqui, foi observada maior concentração de Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti e V em *Avicennia germinans* e Al, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Ti, V e Zn em *Rhizophora mangle*, quando comparadas com as amostras coletadas no Mangue Seco. Para as amostras coletadas no Mangue seco, foi observada maior concentração de Zn em *Laguncularia racemosa*. Também foram analisados biomarcadores de estresse oxidativo, Metalotioneína (MT), Glutathione reduzida (GSH), Peroxidação lipídica (LPO), Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e Carbonilação proteica (PCO). As três espécies de plantas de mangue estudadas apresentaram elevados níveis de MT, GSH e H₂O₂ no Porto do Itaqui. As análises de metais e metalóides nas folhas, bem como as análises de biomarcadores bioquímicos sugerem que as plantas dos manguezais da região do complexo portuário estão sujeitas a poluentes em níveis que comprometem seus processos metabólicos.

1. INTRODUÇÃO

A Baía de São Marcos é um complexo estuarino localizado ao norte do Estado do Maranhão, na região do Golfão Maranhense (Teixeira e Souza, 2009). Esta Baía abriga o segundo maior complexo portuário da América Latina em termos de movimentação de cargas, especialmente minério de ferro, destacando-se os terminais do Consórcio de Alumínio do Maranhão (ALUMAR), Complexo Portuário de Ponta da Madeira e Porto do Itaqui (González-Gorbeña et al., 2015). Os principais poluentes presentes na região, como metais, originam-se das atividades industriais desenvolvidas nos terminais Porto do Itaqui (Carvalho-Neta et al., 2012; Carvalho-Neta e Abreu-silva, 2013; Neta et al., 2019; Oliveira et al., 2019).

À medida que esses terminais ampliam constantemente sua capacidade de exportação, o volume de efluentes lançados no ambiente também cresce, agravando os impactos ambientais. Esta situação se torna preocupante visto que os Estados do Maranhão, Pará e Amapá juntos possuem a maior área contínua de manguezais do mundo (cerca de 8.900 km), com o Maranhão apresentando aproximadamente 50% desta área (Kjerfve et al., 2002). Este sistema contínuo foi reconhecido pela Convenção de Ramsar como "Área Úmida de Importância Internacional" (ICMbio, 2024). Dessa forma, estas áreas são consideradas estruturalmente complexas e de grande importância, aspecto este atribuído em parte por diversas características da costa: às grandes quantidades de água doce, provenientes de extensos rios, às altas taxas de precipitação, bem como às altas amplitudes de maré (Giri et al., 2011).

Os manguezais estão sob constante impacto devido à proximidade com regiões portuárias e à exposição ao despejo de contaminantes. Esses fatores podem interferir significativamente na vegetação ao redor, uma vez que muitas plantas possuem capacidade de acumular metais e metalóides presentes no ambiente. Essa situação torna-se especialmente preocupante quando as concentrações desses metais ultrapassam os níveis considerados normais (Maurya e Kumari, 2021; Lang et al., 2023; Rahman et al., 2024; Soares-Pascoalini et al., 2024; Victório et al., 2024). Assim, plantas de mangue podem ser usadas como bioindicadores de poluição para uma variedade de substâncias tóxicas.

Uma das principais formas de absorção de metais pelas plantas é por meio das raízes, o qual é amplamente estudado (Li, et al., 2023; Martinez-Martinez et al. 2023; Mariwy et al., 2024), embora a utilização de folhas como bioindicador de poluição ambiental, mesmo relativamente recente tem demonstrado resultados satisfatórios (Bernini et al., 2006; Ramos et al., 2007; Romeiro et al., 2007; Lotfinasabasl e Gunale, 2012; Santos et al., 2018; Gonçalves et al., 2020; Santos et al., 2020). Diversos estudos demonstram que a concentração de metais e metalóides específicos varia entre diferentes órgãos, como raiz e região foliar (Wang et al., 2021; Lin et al., 2024; Vasić

et al., 2024), o que torna importante avaliar a parte aérea visto que há o transporte na via natural da planta atuando movimentando nutrientes, sais e por vezes metais (Sanches e Silva, 2023; Matsumoto et al., 2024).

É igualmente importante integrar a análise de determinações de contaminação por poluentes com estudos de biomarcadores de estresse oxidativo, permitindo uma estimativa mais precisa sobre danos causados por contaminação ambiental. Nesse sentido, o uso de biomarcadores vêm sendo amplamente empregado em estudos ambientais e epidemiológicos (Amorim, 2003; Carvalho-Neta et al., 2012, 2013; Jesus et al., 2021), por serem indicativos de exposição ou efeito através das mudanças bioquímicas, celulares, histológicas, moleculares e fisiológicas (Lam e Gray, 2003; Caregnato et al. 2008; Ma e Yang, 2022) permitindo que possíveis medidas remediadoras sejam tomadas, indicando sinais de alerta precoces (Leomanni et al., 2016).

No contexto do estresse oxidativo, muitos componentes de defesa antioxidante são utilizadas como biomarcadores, como componentes não enzimáticos, incluindo proteínas como a metalotioneína (MT), muito utilizada para indicar exposição e destoxificação de metais (Figueira et al., 2012), o tripeptídeo glutatona reduzida (GSH), que é a primeira linha de defesa contra radicais livres nas células (Carvalho-Neta e Abreu-Silva, 2013) e indicadores de danos celulares, como, por exemplo, a quantificação de subprodutos da peroxidação lipídica (LPO) e peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) (Hensley et al., 2004; Kerksick e Willoughby, 2005; Smirnoff, 2018; Sindhu et al., 2022).

Dessa forma, este estudo teve como objetivo avaliar e quantificar a contaminação de metais e metalóides, e diferentes biomarcadores de estresse oxidativo (Metalotioneína, Glutaciona reduzida, Peróxido de hidrogênio, Peroxidação lipídica e Carbonilação proteica), em folhas de três espécies de plantas de mangue, *Rhizophora mangle* L., *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn e *Avicennia germinans* (L.) L., de duas localidades da Baía de São Marcos, o primeiro no Porto do Itaqui, local com grande pólo industrial, e o segundo na Praia do Mangue Seco, um manguezal parcialmente preservado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Locais de coleta

Foram realizadas coletas de amostras foliares de *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia germinans* em dois locais da Baía de São Marcos, Mangue Seco (2°27'16.77"S 44°9'46.72"O) e Porto de Itaqui (2°27'15.7"S 44°09'44.8"O). O Porto do Itaqui apresenta um mangue antropizado, com uma floresta claramente perturbada e um histórico de degradação e forte impacto devido à proximidade de um grande polo industrial. O Mangue Seco

ainda não está totalmente urbanizado, caracterizando-se por um estágio maduro de desenvolvimento, apresentando árvores de grande porte (Figura 1).



Figura 1: Bosques de Manguezais da Baía de São Marcos, Maranhão. A-Porto Itaqui. B-Mangue Seco. Fonte: Autor.

As coletas foram realizadas sempre nos períodos de maré baixa e no período seco, no ano de 2023. Para as três espécies foram coletadas 10 folhas e cinco repetições, nos dois locais de coleta, representados na Figura 2.

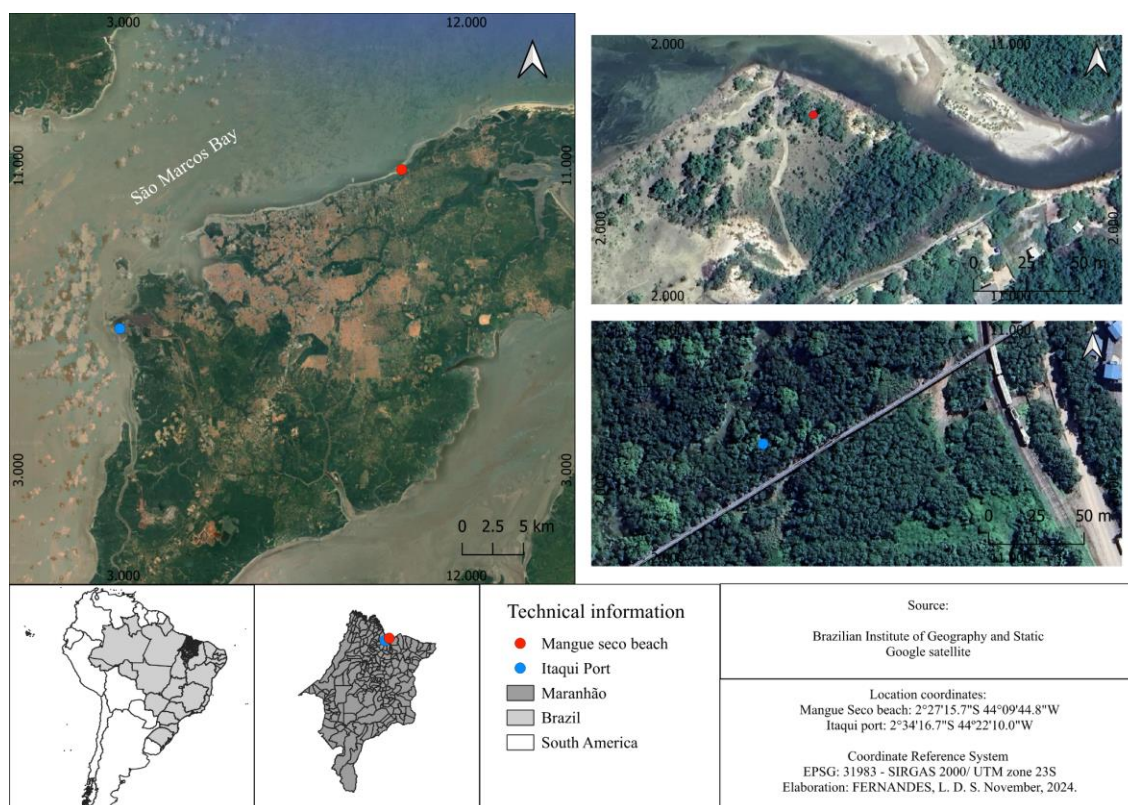


Figura 2. Localização da Área de estudo no Porto do Itaqui e Mangue Seco, Maranhão, Brasil.

As plantas foram selecionadas quanto ao tamanho uniforme (cerca de 5 m cada), e as folhas coletadas eram totalmente expandidas e com ausência de clorose, sendo sempre do segundo e terceiro par de folhas a partir do ápice. As coletas foram realizadas pela manhã (entre 9:00 e 12:00).

2.2. Análise de metais e metalóides

As amostras para quantificação de metais foram coletadas, colocadas em sacos plásticos e levadas ao laboratório, onde foram enxaguadas com água destilada para remoção de partículas depositadas e secas em estufa com circulação de ar, a 50°C, por 48 h. Após, as folhas foram trituradas em liquidificador industrial até a obtenção de um pó homogêneo.

As amostras de plantas foram pesadas em 100 mg para as análises em tubos estéreis do tipo Falcon de polipropileno com capacidade para 15 mL. Os metais foram determinados, em parceria com a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) após extração ácida sob aquecimento a 100°C por 4 horas por espectroscopia de ICP-MS empregando um ICP-MS NexIon 300x (Perkin Elmer). A exatidão da metodologia foi confirmada usando material de referência certificado adequado (folhas de *Solanum lycopersicum*). Foram determinados Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V e Zn. Os limites de detecção e de quantificação da técnica, determinados experimentalmente, são verificados na Tabela 1.

Tabela 1. Limites de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ) dos diferentes metais e metaloides avaliados.

Elemento	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
LD (mg kg ⁻¹)	0,0041	0,0007	0,0034	0,0079	0,7419	0,0007	0,0019	0,0021
LQ (mg kg ⁻¹)	0,0140	0,0023	0,0110	0,0260	2,5000	0,0024	0,0062	0,0069
Elemento	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Hg	Pb	Al
LD (mg kg ⁻¹)	0,0353	0,0038	0,0006	0,0005	0,0002	0,0028	0,0004	0,0150
LQ (mg kg ⁻¹)	0,1200	0,0130	0,0020	0,0015	0,0006	0,0094	0,0014	0,0500

2.3. Análise de biomarcadores

As amostras foram coletadas, colocadas em sacos plásticos e armazenadas em caixa térmica contendo gelo, até chegar no laboratório, onde foram imediatamente congeladas em ultrafreezer, a -80°C, e então liofilizadas. Para a liofilização, as folhas foram maceradas utilizando-se nitrogênio líquido, colocadas em frascos de vidro coberto com filme de pvc, e em seguida levadas para o liofilizador por 72 h para retirar a umidade.

Para a determinação de MT, foi realizada uma extração térmica de acordo com Erk et al., (2002). As amostras de folhas (100 mg) foram homogeneizadas em microtubos de polipropileno estéreis em uma solução tampão contendo Tris-HCl 2,0 x 10⁻² mol L⁻¹ pH 8,6, fenil-metil-sulfonil-fluoreto como inibidor de proteases 5,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ e β-mercaptoetanol 0,01%. As amostras foram então centrifugadas a 20.000 x g por 60min a 4°C e os sobrenadantes transferidos para outros microtubos. Um aquecimento a 70 °C por 10 minutos foi realizado e então uma nova centrifugação a 20.000 x g por 30 minutos a 4 °C foi conduzida, obtendo o sobrenadante contendo a fração termoestável.

A quantificação específica de MT foi realizada através do método espectrofotométrico pela reação de Ellman na fração purificada termoestável, onde as amostras foram tratadas com HCl 1 mol.L⁻¹ contendo EDTA 4 mmol.L⁻¹. Foram então adicionados uma solução de NaCl₂ mol.L⁻¹ contendo 0,43 mmol.L⁻¹ de ácido 5,5-ditiobis (2-nitrobenzóico) (DTNB) tamponada com 0,2 mol.L⁻¹ de fosfato de sódio, pH 8,0. Após incubação no escuro por 30 minutos, as absorbâncias foram determinadas a 412 nm em um espectrofotômetro UV-Vis (Ellman, 1959). As concentrações de MT foram estimadas utilizando uma curva analítica plotada com GSH como padrão externo, pois embora este método mensure todos os tióis ácidos solúveis, a glutathione representa mais de 90% dos grupos tióis reativos, sendo considerado um padrão adequado. Os níveis de MT foram então transformados assumindo a relação de 1 mol MT = 20 mol GSH (Kagi, 1991).

A extração e a quantificação da GSH foram realizadas através da metodologia apresentada por Wilhelm et al. (2005). As amostras foram homogeneizadas em tampão fosfato de

sódio 0,1 mol.L⁻¹, pH 7.0 e sacarose 0,25 mol.L⁻¹ e centrifugadas a 13.500 rpm por 30 min a 4 °C. O sobrenadante foi tratado com DTNB em tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹, pH 8.0 e incubado no escuro por 15 minutos. As absorbâncias foram então medidas a 412 nm em um espectrofotômetro UV-Vis. As concentrações de GSH foram estimadas utilizando GSH como padrão externo.

A extração e a quantificação do peróxido de hidrogênio foi realizada de acordo com o método descrito por Alexieva et al. (2001). As amostras foram maceradas em uma solução contendo 0,1% de ácido tricloroacético e centrifugadas a 10.000 x g por 5 min a 4 °C. Alíquotas de 200 µL do sobrenadante foram misturadas com 200 µL de tampão fosfato de potássio 100 mmol L⁻¹ pH 7,5 e 800 µL KI 1 mol L⁻¹ e mantidas em gelo por 1 hora no escuro, seguido de determinação das absorbâncias a 390 nm em espectrofotômetro UV-Vis, usando H₂O₂ como padrão externo.

A extração e a quantificação da carbonilação protéica foi determinada segundo Mesquita et al. (2014) misturando as amostras com 100 µL 2,4- dinitrofenilhidrazina (DNPH) (10 mM em HCl 2M). As amostras foram incubadas por 10 minutos em temperatura ambiente e, posteriormente, foi adicionado 50 µL de NaOH (6 M) e incubadas novamente por 10 minutos em temperatura ambiente. Após esse período, foi realizada a leitura a 450 nm em leitor de microplaca e o resultado foi obtido em nmol/mg de proteínas, a partir da absorbância das amostras e do coeficiente de extinção molar (22000 M⁻¹ cm⁻¹).

A extração e a quantificação da Peroxidação Lipídica foi determinada por adaptações para bancada baseados no kit da empresa Cayman Chemical Company (Michigan, EUA). A etapa de extração consistiu na homogeneização de 850 µL de sobrenadante em 1mL de tampão RIPA, seguido de centrifugação por 10 min a 1.600 x g a 4 °C em centrífuga Eppendorf 5425R. Para quantificação, 70 µL do lisado resultante da extração (sobrenadante) foram misturados com 280 µL de água deionizada, seguido da adição de 150 µL de ácido tricloroacético (TCA) a 10% e 1200 µL de 0,53 % (p/p) de solução de ácido tiobarbitúrico (TBA) (consistindo em TBA diluído em uma solução 1:1 de 20% AcOH e 0,7 mol L⁻¹ NaOH). As amostras foram colocadas em água aquecida até o ponto de ebulição (100 °C) por 1 hora e depois resfriadas por 10 minutos em gelo. O LPO foi quantificado a partir da formação do complexo LPO-TBA determinado a 535 nm em leitor de microplaca BioTek EPOCH 2. Os resultados foram expressos em µmol de LPO, dependendo da quantidade de proteína (µmol.g ptn⁻¹).

2.4. Tratamento dos dados

Primeiramente foram verificados a distribuição dos dados, através do teste de Shapiro-Wilk. A distribuição foi não-paramétrica, assim utilizado o teste ANOVA, Duu'n de comparações múltiplas, para comparar as médias das concentrações de metais, metalóides e biomarcadores no tecido foliar. Os cálculos estatísticos foram realizados no software livre R.

3. RESULTADOS

3.1. Análise de metais e metalóides

Houve diferença estatística ($p < 0,05$) para Alumínio (Al), Argônio (Ar), cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Titânio (Ti), Vanádio (V) e Zinco (Zn) entre os locais de coleta (Figura 3).

Nas amostras coletadas no Porto do Itaqui, foi observada maior concentração de Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti e V em *Avicennia germinans* e Al, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Ti, V e Zn em *Rhizophora mangle*, quando comparadas com as amostras coletadas no Mangue Seco. Em *Laguncularia racemosa* foi observada maior concentração de Zn para as amostras coletadas no Mangue seco, não havendo diferença para os demais metais analisados (Figura 3).

Houve variação entre os valores das concentrações de metais nas áreas de estudo e entre as espécies, com maiores teores encontrados no Porto do Itaqui para *A. germinans* (Figura 3).

Dentre os metais que mais se destacaram tem-se em *A. germinans*, o Al ($1648.62 \text{ mg kg}^{-1}$), o Zn (53.56 mg kg^{-1}), o Ti (28.70 mg kg^{-1}), e o Fe ($3715.72 \text{ mg kg}^{-1}$), em *R. mangle* destaca-se o Fe ($731.76 \text{ mg kg}^{-1}$), e o Mn ($1254.37 \text{ mg kg}^{-1}$), todos com concentrações elevadas no Porto Itaqui.

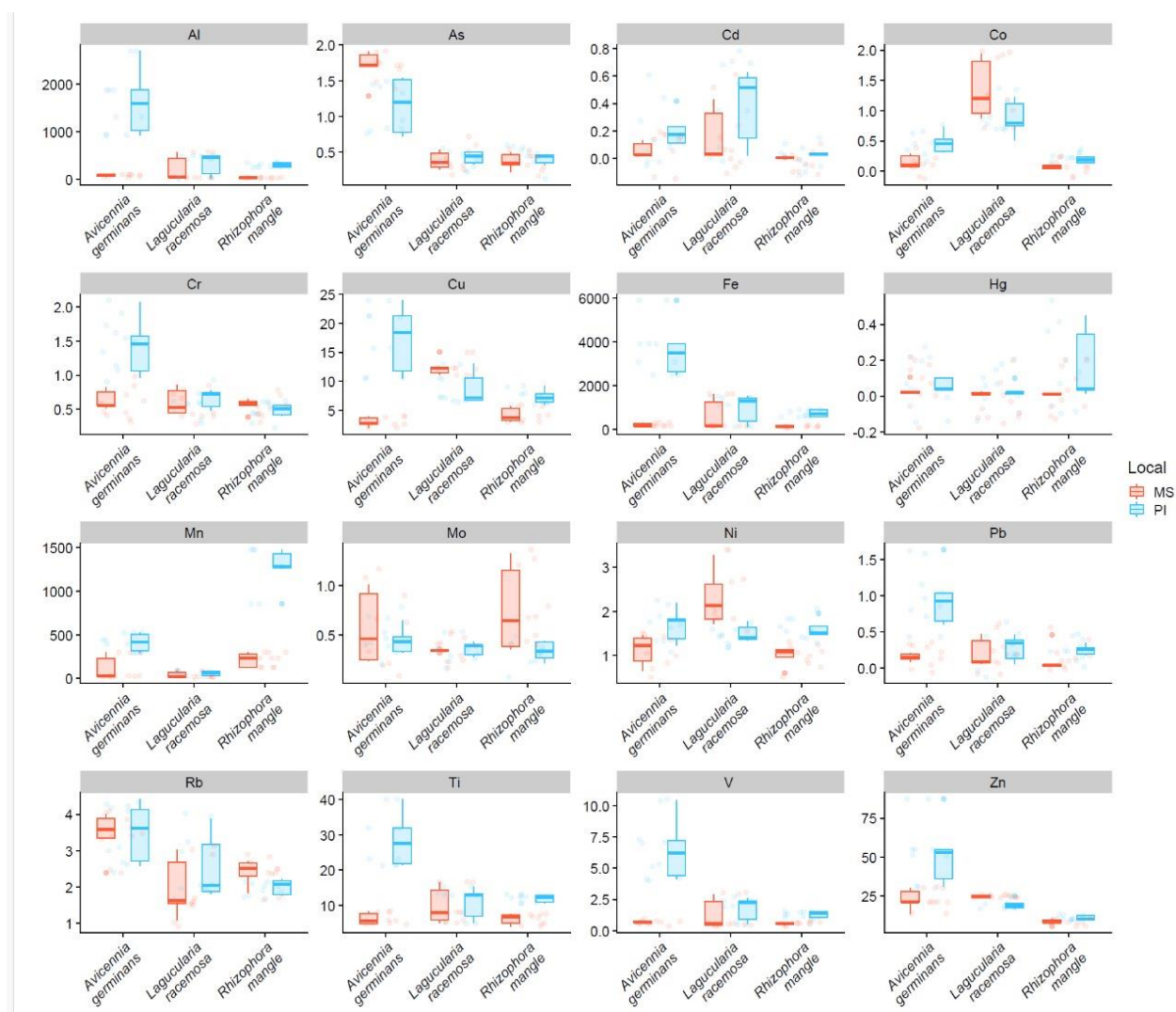


Figura 3. Dados de metais e metalóides quantificados nas espécies *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* no Porto do Itaqui e Mangue Seco. Os dados estão expressos em mg kg⁻¹ peso seco.

Dentre os metais e metalóides analisados, os que apresentaram valores mais elevados foram, em ordem decrescente: Fe>Al>Mn>Zn em *A. germinans* e *R. mangle*. Os intervalos utilizados para análise das concentrações de metais nas folhas das plantas de mangue neste estudo foram comparados com os limites estabelecidos e concentrações consideradas altas através de trabalhos avaliados e quantificados em folhas de manguezais (Tabela 2).

Tabela 2. Comparações das concentrações de metais em folhas do presente estudo com outros dados da literatura.

Autor/data	ssp.	Localização	Folhas secas (mg kg)							
			Cu	Zn	Fe	Mn	Cd	Cr	Pb	Al
Presente estudo	<i>A. germinans</i>	Baía de São Marcos, MA	17.46	53.56	3715.72	410.96	0.21	1.44	0.98	1648.62
Presente estudo	<i>R. mangle</i>	Baía de São Marcos, MA	7.9	10.89	731.76	1254.37	0.03	0.56	0.29	301.16
Presente estudo	<i>L. racemosa</i>	Baía de São Marcos, MA	12,52	24.86	998.22	61.05	0.4	0.66	0.25	337.37
Barros et al., 2007	<i>L. racemosa</i>	Baía de Todos os Santos, BA	25.66	45.69	-	-	-	-	-	-
Britto et al., 2007	<i>R. mangle</i>	Baía de Todos os Santos, BA	-	-	82.68	301.56	-	-	-	-
Britto et al., 2007	<i>A.schaueriana</i>	Baía de Todos os Santos, BA	-	-	131.45	221.04	-	-	-	-
Ramos, 2007	<i>A.schaueriana</i>	Estuário do Rio Cubatão, SP	4.45	33	-	-	0.73	6.6	9.1	-
Ramos, 2007	<i>L. racemosa</i>	Estuário do Rio Cubatão, SP	2.87	23.5	-	-	0,53	3.7	8.7	-
Ramos, 2007	<i>R. mangle</i>	Estuário do Rio Cubatão, SP	2,41	14	-	-	0.50	4.7	6.50	-
Oliveira etl., 2000	<i>R. mangle</i>	Capivara pequeno, BA	15,2	109,3	6772,7	38,4	-	-	-	-
Gonçalves et al., 2022	<i>R. mangle</i>	APA Tinharé-Boipeba, BA	12.66	9.73	-	-	0.13	-	0.41	-
Gonçalves et al., 2022	<i>L. racemosa</i>	APA Tinharé-Boipeba, BA	11.77	19.94	-	-	0.14	-	0.54	-
Yap, 2022	<i>A. officinalis</i>	Estuário do Rio Klang, Malásia	11.9	41.1	244	-	-	-	20.6	-
Pimentel et al., 2023	<i>L. racemosa</i>	Baía de Sepetiba, RJ	-	0.30	-	-	-	-	0.325	0.73
Soares et.al, 2024	<i>R. mangle</i>	Sistemas de mangue no Espírito Santo e da Bahia	-	-	195	414	-	-	-	-

3.2. Análise de biomarcadores

Valores significativamente maiores foram observados para Metalotioneina (MT), Glutathione Reduzida (GSH) e Peroxido de hidrogênio (H₂O₂) nas três espécies no Porto de Itaqui. Já a Carbonilação protéica (PCO) foi maior em *A. germinans* no Mangue Seco. Não houve diferença na Perodidação Lipídica (LPO) entre nenhuma das espécies (Figura 4).

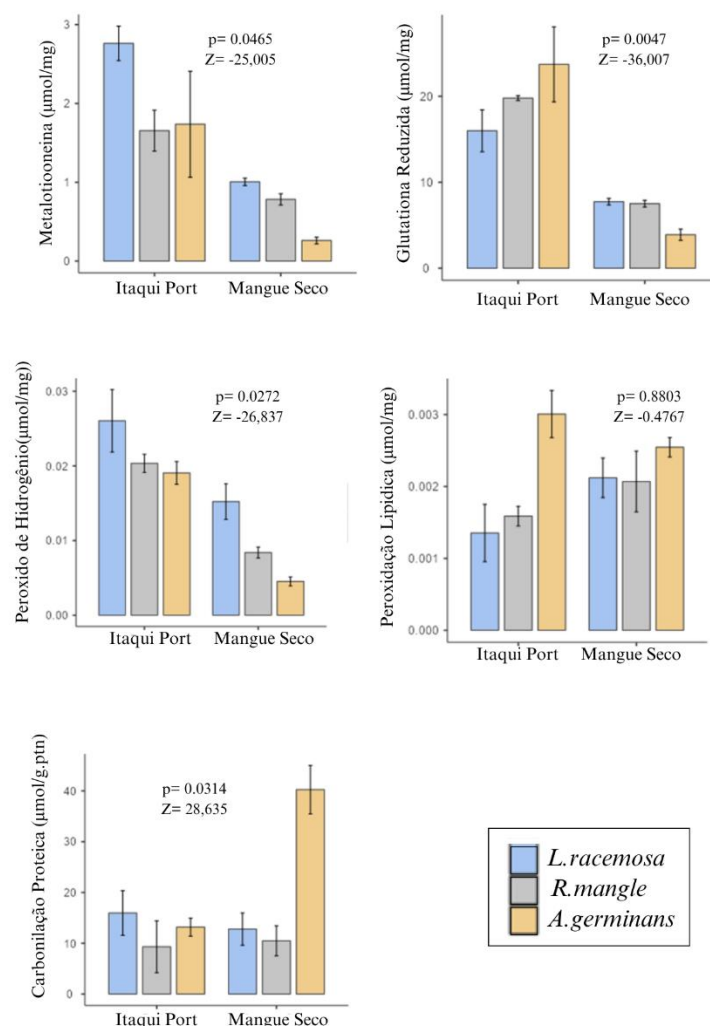


Figura 4. Dados dos biomarcadores quantificados nas espécies *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* no Porto do Itaqui e Mangue Seco.

Analizou-se correlações entre as espécies e entre cada local para os biomarcadores, constatando-se que para MT houve correlação negativa em *A. germinans* (Porto x Mangue Seco) ($p=0,04$), *A. germinans* (Mangue Seco) e *L. racemosa* (Porto Itaqui) ($p=0,002$), *R. mangle* (Mangue Seco) e *L. racemosa* (Porto Itaqui) ($p=0,02$), e *A. germinans* (Mangue Seco) e *R. mangle* (Porto Itaqui) ($p=0,01$). O mesmo foi observado para GSH em *A. germinans* (Porto x Mangue Seco) ($p=0,004$), *L. racemosa* (Mangue Seco) e *A. germinans* (Porto Itaqui) ($p=0,04$), *A. germinans* (Mangue Seco) e *L. racemosa* (Porto Itaqui) ($p=0,02$), e *A. germinans* (Mangue Seco) e *R. mangle* (Porto Itaqui) ($p=0,008$).

Também houve correlação negativa para o H_2O_2 em *A. germinans* (Porto x Mangue Seco) ($p=0,02$), *A. germinans* (Mangue Seco) e *L. racemosa* (Porto Itaqui) ($p=0,004$), *R. mangle* (Mangue Seco) e *L. racemosa* (Porto Itaqui) ($p=0,02$), *A. germinans* (Mangue Seco) e *R. mangle*

(Porto Itaquí) ($p=0,02$). E para carbonilação proteica correlação negativa em *A. germinans* (Mangue Seco) e *R. mangle* (Porto Itaquí) ($p=0,03$).

4. DISCUSSÃO

A concentração média dos metais e metalóides foliares de As, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V e Zn, Co para as espécies *A. germinans* e *R. mangle* e *L. racemosa*, estava dentro da faixa descrita para outros manguezais (Cuzzuol e Campos, 2001; Einollahipeer et al., 2013; Gonçalves et al., 2020; Pimentel et al., 2023). Embora alguns destes elementos possam ser usados pelas plantas para propósito de nutrição, como Cu e Zn (Bernini et al., 2010), as espécies variam entre si, tanto na concentração absoluta quanto nas interações relativas a diferentes elementos, uma vez que a eficiência na concentração e a preferência por elementos específicos dependem de uma combinação de fatores internos, como características fisiológicas e genéticas, e externas, como as condições ambientais e disponibilidade (Waisel, 1972; Larcher, 2000).

Avicennia germinans destaca-se apresentando teores maiores de As, Cu, Hg, Ni, Pb, Rb, Ti, V e Zn. A espécie *R. mangle* apresentou maiores teores em Mo, enquanto *L. racemosa* apresentou maiores concentrações em Cd e Co. Estas variações entre as espécies são consistentes com os valores observados por outros trabalhos com plantas de mangue (Bernini et al., 2010).

No presente estudo, constatou-se, nas espécies *A. germinans* e *R. mangle*, concentrações elevadas em quatro metais no Porto de Itaquí, com um gradiente de concentração que mostra $Fe > Al > Mn > Zn$. Em contrapartida, na espécie *L. racemosa* não houve diferença para nenhum metal ou metalóide analisado. Esta espécie pode ter um fator reduzido de transporte de metais para parte aérea, visto que o presente estudo quantificou apenas a região foliar. Em estudo feito por Barros et al. (2007) nas folhas secas de *L. racemosa*, onde foi determinado Cu ($25,66 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($45,69 \text{ mg kg}^{-1}$), valores considerados altos por estes autores, observou-se que esta não bioacumulou estes metais nas folhas de forma a promover toxicidade, não havendo influência destes metais no desenvolvimento da planta, podendo-se considerá-la mais tolerante. Os valores encontrados no presente trabalho foram inferiores tanto para Cu ($12,52 \text{ mg kg}^{-1}$) quanto para Zn ($24,86 \text{ mg kg}^{-1}$).

Em geral, os metais e metalóides são notados por sua potencial toxicidade, bioacumulação e persistência no ambiente (Liu et al., 2014). Os elementos analisados nas folhas de *A. germinans* e *R. mangle* apresentaram valores variáveis entre as áreas amostradas, com alguns valores maiores ($Fe > Al > Mn > Zn$) observados no Porto Itaquí, área potencialmente impactada. A área portuária da Baía de São Marcos tem sido amplamente relatada com concentrações de metais elevados na água, sedimentos e biota (Carvalho Neta e Abreu Silva, 2010; Sousa et al., 2013; Castro et al., 2018;

Oliveira et al. 2019; Jesus et al., 2020,2021) evidenciando que esta Baía está sujeita a diversos contaminantes.

O metal encontrado com teor mais elevado no Porto do Itaqui foi o ferro em *A. germinans* ($3715.72 \text{ mg kg}^{-1}$) e *R. mangle* ($731.76 \text{ mg kg}^{-1}$), o Fe é um micronutriente bioessencial para as plantas, mas pode prejudicar o metabolismo energético quando presentes em níveis elevados (Taiz et al., 2017; Varma e Jangra, 2021; Najafpour et al., 2024). O presente estudo demonstrou a ocorrência de valores superiores de Fe quando comparado aos resultados obtidos em outros estudos prévios, como visto por Soares et al. (2024) em sistemas de mangue nos estados do Espírito Santo e da Bahia, após o rompimento da barragem de rejeitos de Fundão, estudo este em folhas de *R. mangle* quantificando Fe (195 mg kg^{-1}) e Mn (414 mg kg^{-1}), sendo estes valores considerados elevados e tendo influência na taxa fotossintética da espécie, onde os fotossistemas são suscetíveis a vários tipos de estresses ambientais, dessa forma esse estudo constatou um efeito regulatório positivo em termos de preservação da estrutura e funcionalidade do aparelho fotossintético em *R. mangle*, assim como na fluorescência transitória de Chl *a*, trocas gasosas, e diminuição na assimilação de CO_2 , o que provavelmente estão associadas não apenas à menor entrada de CO_2 nas folhas, mas também a alguma limitação bioquímica na fixação de CO_2 dentro dos cloroplastos, o que está relacionado à menor atividade da Rubisco e às mudanças na capacidade de regeneração da ribulose-1,5-bisfosfato (Alves et al.,2011; Wang et al., 2022)

Em contrapartida, Oliveira (2000), em estudo em folhas de *R. mangle*, em manguezal impactado no Rio Cubatão, Bahia, observou e quantificou teores ainda mais elevados principalmente para Fe ($6772,7 \text{ mg kg}^{-1}$), estudo realizado em local com grande impacto industrial. Assim, percebe-se que esta espécie tem fator elevado em transportar este metal para parte aérea, sofrendo influencia do ambiente ao qual vive.

O elevado teor de ferro observado no presente estudo pode ser atribuído à presença de pó de ferro na superfície foliar das espécies, especialmente nas áreas do manguezal próximo ao Porto Itaqui. Essa ocorrência está fortemente relacionada à proximidade do porto com outro polo industrial que possui grande movimentação de minério de ferro. A dinâmica dos ventos na região contribui para a dispersão e deposição do pó particulado de ferro, sendo essa deposição mais acentuada nas espécies *Avicennia germinans* e *Rhizophora mangle*, que são as mais expostas a esse impacto ambiental.

Além de alto teor, também se observa no presente estudo a diferença no fator de transporte entre as espécies estudadas, onde *A. germinans* acumulou metais mais que *R. mangle* (Anexo 1), este comportamento diferenciado pode estar fundamentado na bioacumulação por cada espécime, que depende não só dos diversos fatores ambientais, como salinidade, pH, disponibilidade de metais no sedimento, mas também do metabolismo característico da espécie (Oliveira et al., 2000).

O mecanismo de controle de absorção de sal que as duas espécies em estudo possuem, interferem na captação dos metais, podendo, assim, justificar os resultados obtidos. Britto et al. (2007) observaram essa mudança entre espécies em concentração de Fe na região foliar de *R. mangle* e *A. schaueriana*, assim como Lang et al. (2023) em estudos feitos nas folhas de *A. marina* e *K. obovata* com acúmulo de Cd, Pb e Hg, observando diferença entre as espécies no aspecto de acumulação, igualmente visualizado no presente estudo.

A presença de teor elevado de Fe nas folhas destas plantas de mangue pode estar relacionada com a movimentação de cargas no Porto do Itaqui, especialmente produtos petrolíferos (importação de diesel e gasolina). Segundo a Operações portuárias e Movimentação de carga no Porto Itaqui, dentre os granéis sólidos estão os minerais, sendo transportados produtos e subprodutos da atividade de mineração (EMAP, 2022). Justamente devido ao fluxo contínuo de embarques e atividades desenvolvidas na região portuária de São Luís, diversas substâncias químicas são liberadas na água, resultando na contaminação dos corpos d'água. Essas substâncias podem incluir produtos químicos tóxicos oriundos do escoamento das atividades industriais e resíduos de transporte marítimo (Carvalho-Neta et al., 2012; 2013; 2019).

Assim, sugere-se que o manguezal do Porto Itaqui está sofrendo impactos constantes, fato evidenciado também por Corrêa et al. (2023), que quantificaram Mn e Fe em quatro espécies de macroalgas próximas ao complexo portuário, corroborando com o encontrado na presente pesquisa desses mesmos elementos em concentrações muito acima do permitido pela CONAMA/MMA nº 499 de 06/10/2020 (CONAMA, 2020).

Dessa maneira, o ecossistema aquático adjacente à área portuária apresenta a qualidade potencialmente comprometida devido às inúmeras substâncias químicas oriundas de derramamentos de combustíveis ou outros materiais perigosos do fluxo de embarcações (Costa e Oliveira, 2024). No Brasil, existem diversos trabalhos sobre a contaminação de manguezais por metais, como na Baía de Guanabara, RJ, devido ao acidente ocorrido no ano 2000 (Soares et al., 2003; Mendonça, 2003), na Baía de Todos os Santos, Bahia, afetados por derrames de petróleo (Moreira et al., 2011), e na Ilha de São Luís, onde já foram detectadas áreas de manguezais com manchas de óleo (Oliveira e Mochel, 2014).

O principal poluente do solo em áreas próximas à mineração é o Material Sólido Particulado de Ferro (MSPFe) (Cançado et al., 2006; Kukiet al., 2009). A deposição deste material pode afetar direta ou indiretamente as plantas, sendo estas diretamente afetadas quando este pó de ferro se acumula sobre as folhas, bloqueando os estômatos e reduzindo a área fotossintética da planta (Naidoo e Chirkoot, 2004), e indiretamente em altas concentrações, este elemento pode danificar diversas estruturas, como o DNA, proteínas e lipídeos. (Connolly e Guerrino, 2002).

Neste estudo a *R. mangle* acumulou menor quantidade de Fe quando comparada a *A. germinans* (Figura 3), fato também constatado por Britto (2007) em folhas de *R. mangle*. Este menor acúmulo de Fe é citado por outros autores, mas sem explicação definida. Segundo Silva e colaboradores (1988), o substrato onde se desenvolve esta espécie possui alta capacidade de retenção desses micronutrientes, e Twilley (1995) sugere que a espécie é dotada de mecanismos de absorção radicular controladores da concentração interna dos micronutrientes e, por isso, encontram-se mais adaptadas a ambientes ricos nessa classe de elementos químicos (Cuzzuol et al., 2001).

Existem trabalhos com os três gêneros estudados, *Avicennia*, *Rhizophora* e *Laguncularia* evidenciando a capacidade em promover a formação de placas de ferro ao redor da superfície de suas raízes (Machado et al., 2005) que pode condicionar o transporte de metais para às folhas (Pi et al., 2011; Du et al., 2013). Esse processo ocorre devido à capacidade dessas plantas de transporte de ar dos órgãos superiores para as raízes localizadas no solo (Du et al., 2013; Tripathi et al., 2014). Essa transferência de oxigênio pode alterar de maneira significativa as condições físico-químicas do solo na rizosfera, favorecendo a formação de óxidos de ferro e promovendo a prática parcial de alguns metais nos sedimentos da região rizosférica, como Cr, Pb e Zn (Machado et al., 2005).

Isso ocorre porque as raízes de plantas de áreas alagadas, incluso os manguezais, possuem a capacidade de obter oxigênio da parte aérea para realizar a respiração. Durante esse processo, uma fração de oxigênio se difunde para a rizosfera (Salmazo et al., 2018; Souza et al., 2018), promovendo a oxidação do ferro reduzido, presente no solo e na água intersticial, formando hidróxidos de ferro. Como resultado, ocorrem essas composições nas raízes da planta. Além de favorecer a adsorção de metais, essas placas de ferro podem atuar na exclusão ou dificultar a aquisição de outros metais (Machado et al., 2005).

Em suma, os dados apresentados corroboram a hipótese de uma maior acumulação de ferro no Porto Itaqui. Assim, é possível afirmar que a diferença nos níveis de poluição entre o Mangue Seco e o Porto Itaqui pode ter contribuído para uma maior acumulação de ferro nas folhas da região portuária, mesmo com a formação de placas de ferro. A literatura, de fato, relata estudos que indicam que as placas de ferro podem atuar como um buffer para a bioacumulação de metais em plantas (Santos et al., 2011; Jucoski et al., 2016), indicando que, nem sempre, essas placas impedem a acumulação de metais.

Outro metal analisado em que foi observado teores elevados no Porto do Itaqui foi o manganês (Mn) em *R. mangle* (1254.37 mg kg⁻¹). Este metal na região foliar possui faixa ótima ampla, variando de 30 mg kg⁻¹ a 500 mg kg⁻¹, acima desse valor pode ser considerado tóxico, como evidenciado por Britto (2007) em estudos com Mn e Fe em folhas de plantas de mangue, que encontrou teores considerados elevados e tóxicos para *R. mangle* e *A. schaueriana* em Fe (301 mg

kg⁻¹ e 69 mg kg⁻¹) e Mn (221 mg kg⁻¹ e 131 mg kg⁻¹) respectivamente, proveniente principalmente de atividade industrial, atividades petrolíferas e a constante emissão de seus resíduos no manguezal na Baía de Todos os Santos, Bahia.

O Mn pode interagir com muitos outros minerais essenciais na nutrição de plantas, sob certas condições, e a presença de elementos Si, Fe, Ca e P pode aliviar a toxicidade de Mn (Foy, 1984). Logo, a tendência de um espécime que acumulou grandes quantidades de Mn é acumular pequenas quantidades de Fe. Como a espécie *R. mangle* apresentou alto valor de Mn (1254.37mg kg⁻¹), a tendência é de apresentar valores menores de Fe (731.76 mg kg⁻¹), fato verificado neste presente estudo (Figura 3, Anexo 1).

Além de Mn e Fe, também foi quantificado o Al, observando-se concentrações elevadas deste no Porto do Itaqui para *A. germinans* (1648.62 mg kg⁻¹) e *R. mangle* (301.16 mg kg⁻¹), quando comparadas na área do Mangue Seco, com valores de 77.15 mg kg⁻¹ e 30.27 mg kg⁻¹, respectivamente. Esta situação é preocupante, devido à alta toxicidade do Al. Em sua forma trivalente (Al³⁺), o alumínio apresenta a forma iônica mais tóxica para as plantas, conforme destacado por Rao et al. (2016) e Sarker et al. (2019).

Os solos dos manguezais, porém, apresentam propriedades altamente variáveis devido às suas diversas origens, resultando em diferentes composições sedimentares. Naturalmente, esses ambientes possuem salinidade elevada, afetando as concentrações de Al (Souza filho e Camarão, 1998, Silva et al., 2023). Como visto no presente trabalho, a concentração desse metal é significativamente maior na área portuária, especialmente quando comparado a regiões como o Mangue Seco (Anexo 1, Figura 3).

Salienta-se que o Al em concentrações elevadas pode acarretar efeitos tóxicos, pois há diminuição de absorção de nutrientes como P, K, Ca e Mg (Malavolta, 1980), fato evidenciado por Meireles (2021) com *R. mangle* em Delta do Parnaíba, em que foi constatada a influência do Al no desenvolvimento da espécie em área antropizada.

Em experimento realizado por Ma e Lang (2022) em mangues de *Kanlia obovata* e *Bruguiera sexangula* sob estresse de Al na região foliar (100 mmol L⁻¹), os pesquisadores observaram que ambas às espécies revelaram mudanças significativas nos tratamentos de 75 e 100 mmol L⁻¹, evidenciando inibição no crescimento, assim como necrose radicular, valor esse considerado tóxico. O excesso de Al representa um fator limitante de crescimento para as plantas inibindo o crescimento radicular e posteriormente prejudicando o desenvolvimento da parte aérea (Emamverdian et al., 2015; Singh et al., 2017).

Ainda, Ma e Lang (2022) observaram que além de alterações no seu desenvolvimento também foi verificado aumento nas atividades de enzimas antioxidantes que foram atribuídas a

danos oxidativos induzidos pelo estresse de Al. Fato evidenciado neste presente estudo em que houve aumento de MT, GR e H_2O_2 em *A. germinans*, *R. mangle*, ambas com teores elevados do metal Al em local portuário (Figura 4).

A ação das enzimas de estresse oxidativo é amplamente estudada em plantas de mangues, como visto por Caregnato et al. (2008) em folhas e raízes de *Avicennia marina*, em que observaram aumento da concentração de metais (Zn, Cu e Pb) e estes produziram um aumento proporcional na atividade da glutathione peroxidase (GPx). O sistema antioxidante da glutathione é um dos vários mecanismos de proteção contra hidroperóxidos. A GPx é uma enzima antioxidante que catalisa a redução de hidroperóxidos empregando o pool de glutathione (GSH), protegendo assim a célula contra danos oxidativos (Halliwell e Gutteridge, 2015). As enzimas são moléculas orgânicas complexas que em organismos superiores como plantas, atuam como biocatalizadores dos contaminantes, permitindo que o processo de biodegradação ocorra (Kucharzyk, et al., 2018; Wang, et al., 2021).

É sabido que às proteínas de estresse oxidativo atuam como um biomarcador de alerta precoce, uma vez que as atividades das proteínas aumentam de forma dose-dependente em resposta aos metais acumulados nas folhas e é preditiva de efeitos posteriores no crescimento (Caregnato et al., 2008). Assim, torna-se importante correlacionar dados de biomarcadores em presença de locais impactados por metais, fato evidenciado por diversos estudos realizados na Baía de São Marcos utilizando biomarcadores como indicativos de impactos ambientais (Carvalho-Neta e Abreu-Silva, 2010, 2012, 2013; Jesus et al., 2020).

Dessa forma, neste presente estudo os níveis dos biomarcadores MT, GSH e H_2O_2 nas folhas de *L. racemosa*, *A. germinans* e *R. mangle* foram mais altos nas espécies inseridas na Região Portuária, destacando-se *A. germinans* nos biomarcadores MT e GSH (Figura 4). Sugere-se assim, que os altos níveis de atividade destes biomarcadores nas folhas podem estar relacionados com o estresse ambiental e com o esforço para biotransformar os poluentes carregados para os estuários.

Corroborando com estudos realizados em manguezais utilizando-se enzimas como bioindicador em ambientes impactados (Lacerda et al., 2021), estas podem atuar em diversas plantas agindo sob influencia de metais, contaminantes e estressores (Panda e Choudhury, 2005; Ydav, 2010; Barbosa, 2014), evidenciando assim, a ação destas nesses ambientes que estão sob impacto antrópico, evidenciado também nesse presente estudo.

Essas enzimas desempenham importantes funções na neutralização de espécies reativas de oxigênio, como o H_2O_2 . Entretanto, apesar do aumento na atividade dessas enzimas, as taxas de H_2O_2 nessa planta não foram suficientemente controladas, o que levou a um pequeno aumento peroxidação lipídica na *A. germinans* (Figura 3). Esses resultados sugerem a influência de outros fatores de estresse no local em que o material foi coletado, que podem estar excedendo a

capacidade antioxidante dessas plantas, comprometendo a integridade das membranas e seus processos metabólicos. A poluição atmosférica e a presença de metais, comuns em áreas portuárias, podem ser alguns dos fatores que influenciam esses processos nas plantas. As atividades realizadas nesses ambientes portuários podem gerar uma maior deposição de partículas nas folhas das plantas, como o Fe, Mn e Zn. Esses metais interferem nos processos de defesa antioxidante, e podem sobrecarregar esse sistema, o que gera maior produção de H_2O_2 , mesmo com a ativação das enzimas MT e GSH (Gratão et al., 2005; Deuner et al., 2008).

No Porto Itaqui estão instalados importantes empreendimentos (indústrias, portos públicos e terminais privados), onde são importados e exportados fertilizantes, bauxita, ferro, manganês, alumina e petróleo (LABTRANS, 2012; EMAP, 2024). Ribeiro et al. (2016), ao estudarem ostras no Maranhão, encontraram níveis elevados da atividade de GSH e CAT nos tecidos desses animais, principalmente nas regiões com maiores impactos por contaminantes. De acordo com Güntter (1999), as atividades industriais figuram como importantes fontes de contaminação de áreas, principalmente os processos que empregam ou produzem substâncias tóxicas e, conseqüentemente, geram resíduos perigosos. Neste aspecto, ocupam um papel de destaque a indústria química, petroquímica e a indústria metalúrgica.

Salienta-se que a planta ideal para bioacumular metais e metalóides deve ser tolerante aos seus altos níveis, acumular grandes quantidades na parte aérea, ter alta taxa de crescimento, produzir muita biomassa e ter sistema radicular abundante (Garbisu e Alkorta, 2001). Sendo assim, é de extrema importância a realização de estudos sobre poluição por metais em associação ao estresse oxidativo em folhas de mangue. Averiguar o papel dos manguezais na remobilização e transporte desses metais ainda é relativamente desconhecido, por isso estudos mais detalhados em todos os órgãos das plantas de mangue são necessários para desvendar mecanismos ainda não elucidados sobre o transporte e acumulação de metais nesses diferentes órgãos, e para entender como as pressões ambientais impactam a vulnerabilidade das plantas de mangue.

CONCLUSÃO

A quantificação de metais e biomarcadores de estresse oxidativo em *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* e *Avicennia germinans* apresentou respostas diferentes entre as folhas de Mangue Seco e as folhas do Porto de Itaqui, indicando que esses parâmetros podem ser usados para diferenciar locais impactados. Observou-se teores elevados em *A. germinans*, para Al, Zn, Ti e Fe, e em *R. mangle* destaca-se o Fe e o Mn, todos com concentrações elevadas no Porto Itaqui, o que indica um local com alto nível de contaminação por metais. Houve aumento nos teores dos biomarcadores MT, GSH e H_2O_2 nas três espécies no Porto de Itaqui, o que sugere que

as enzimas de estresse oxidativo atuam como precursor bioquímico de danos mais sérios, protegendo as plantas e permitindo seu desenvolvimento nesses ambientes.

REFERÊNCIAS

- Alexieva, V., Sergiev, I., Mapelli, S., Karanov, E, 2001. The effect of drought and ultraviolet radiation on growth and stress markers in pea and wheat. *Plant, Cell & Environment*, 24(12), 1337-1344. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2001.00778.x>
- Amorim, LCA. Os biomarcadores e sua aplicação na avaliação da exposição aos agentes químicos ambientais. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, v. 6, p. 158–170, 2003.
- Barbosa, M. R., Silva, M. M. D. A., Willadino, L., Ulisses, C., & Camara, T. R. (2014). Geração e desintoxicação enzimática de espécies reativas de oxigênio em plantas. *Ciência Rural*, 44, 453-460. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782014000300011>
- Barros, EAD., Cardoso, NDSN., Fontes, VMS., Matos, WND., Fernandez, LG, 2007. Determinação de cobre (Cu) e zinco (Zn) nas folhas de *Laguncularia racemosa* (L.) CR Geartn do recôncavo Baiano, Bahia.
- Bernini, E., Silva, MA., Carmo, TM., Cuzzuol, GR, 2006. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. *Brazilian Journal of Botany*, 29, 689-699. <https://doi.org/10.1590/S0100-84042006000400018>
- Bernini, E., da Silva, MAB, Do Carmo, TMS., Cuzzuol, GRF, 2010. Variação espacial e temporal dos nutrientes no sedimento e folhas de duas espécies de manguezal brasileiro e seu papel na retenção de metais pesados ambientais. *Braz. J. Plant Physiol.* 22 , 177–187. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202010000300005>
- Britto, GDSG., Cardoso, NDSN., Fontes, VMS., Matos, WND., Fernandez, LG, 2007. Avaliação de Fe e Mn em *Avicennia schaueriana* staf & leechman e *Rhizophora mangle* l. da Baía de Todos os Santos-Bahia, Brasil.
- Buege, JA., Aust, SD, 1978. [30] Microsomal lipid peroxidation. In *Methods in enzymology* (Vol. 52, pp. 302-310). Academic press. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(78\)52032-6](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(78)52032-6)
- Cançado, RD., Guglielmi, AC., Vergueiro, CS., Rolim, EG., Figueiredo, MS., Chiattonne, CS., 2006. Análise das mutações do gene HFE e dos alelos HLA-A em pacientes brasileiros com sobrecarga de ferro. *São Paulo Medical Journal*, 124, 55-60. <https://doi.org/10.1590/S1516-31802006000200002>
- Caregnato, FF., Koller, CE., MacFarlane, GR., Moreira, JC, 2008. O sistema antioxidante glutationa como um conjunto de biomarcadores para a avaliação da exposição e efeito de metais

pesados no manguezal cinza, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Marine Pollution Bulletin* , 56 (6), 1119-1127. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.03.019>

Carvalho-Neta, RNF., Abreu-Silva, AL, 2010. *Sciades herzbergii* oxidative stress biomarkers: an in situ study of an estuarine ecosystem (São Marcos' Bay, Maranhão, Brazil). *Brazilian Journal of Oceanography*, 58, 11-17.

Carvalho-Neta, RNF., Torres, AR., Abreu-Silva, AL, 2012. Biomarkers in catfish *Sciades herzbergii* (Teleostei: Ariidae) from polluted and non-polluted areas (São Marcos' Bay, Northeastern Brazil). *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 166. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9519-1>

Carvalho-Neta, RN., Abreu-Silva, AL, 2013. Glutathione S-Transferase as biomarker in *Sciades herzbergii* (Siluriformes: Ariidae) for environmental monitoring: the case study of São Marcos Bay, Maranhão, Brazil. *Latin american journal of aquatic research*, 41(2), 217-225. <https://doi.org/10.3856/vol41-issue2-fulltext-2>

Carvalho-Neta RNF., Mota Andrade TDSO., Oliveira SRS., Torres Junior AR., Cardoso SW., Santos DMS., Brito NM., 2019. Biochemical and morphological responses in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) as indicators of contamination status in mangroves and port areas from northern Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 15884-15893. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.03.019>

Castro, JS., França, CL., Fernandes, JFF., Silva, JS., Carvalho-Neta, RNF., Teixeira, EG, 2018. Histological biomarkers in gills of *Sciades herzbergii* (Siluriformes, Ariidae) caught in the Estuarine Complex of São Marcos, Maranhão. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 70, 410-418. <https://doi.org/10.1590/1678-4162-9906>

CONAMA/MMA No 499 DE 06/10/2020 - Federal - LegisWeb. Disponível em: <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=403295>.(Acessado em: 15 de nov de 2024).

Connolly EL, Guerinot ML, 2002. Iron stress in plants. *Genome Biology* y 1024.1–1024.4.

Corrêa, JJM., Cutrim., MVJ., da Cruz, QS, 2023. Avaliação da contaminação por metais em sedimentos superficiais e macroalgas em ecossistemas de manguezais e complexos portuários na margem equatorial brasileira. *Environmental Monitoring and Assessment* , 195 (3), 432.

Costa, MF., de Oliveira, EJF, 2024. Quando o petróleo empobrece: perda microbiana de sedimento de manguezal da Floresta Atlântica exposta à perturbação. *Revista Brasileira de Meio Ambiente*, 12(2).

Cuzzuol, GRF., Campos, A, 2001. Aspectos nutricionais na vegetação de manguezal do estuário do Rio Mucuri, Bahia, Brasil. *Brazilian Journal of Botany*, 24, 227-234. <https://doi.org/10.1590/S0100-84042001000200013>

Deuner, S., Alves, JD., Fries, DD., Zanandrea, I., Lima, AA., de Castro Henrique, P., Patrícia de Fátima, P. G, 2008. Peróxido de hidrogênio e ácido ascórbico influenciando a atividade de enzimas antioxidantes de mudas de cafeeiro. *Revista Ceres*, 55(2), 135-140.

Du, J., Yan, C., Li, Z, 2013. Formation of iron plaque on mangrove Kandalar. Obovata (SL) root surfaces and its role in cadmium uptake and translocation. *Marine Pollution Bulletin*, 74(1), 105-109.

Einollahipeer, F., Khammar, S., Sabaghzadeh, A, 2013. A study on heavy metal concentration in sediment and mangrove (*Avicenia marina*) tissues in Qeshm island, Persian Gulf. *Journal of Novel Applied Sciences*, 2(10), 498-504.

Ellman, G.L. Tissue sulfhydryl groups. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 82, p. 70-77, 1959.

Emamverdian, A., Ding, Y., Mokhberdoran, F., Xie, Y, 2015. Heavy metal stress and some mechanisms of plant defense response. *The Scientific World Journal*. <https://doi.org/10.1155/2015/756120>

EMAP.2024. Empresa Maranhense de Administração Portuária. Disponível em: <<https://www.portodoitaqui.com/porto-do-itaqui/operacoes-portuarias/movimentacao-de-cargar>>. Acesso em: 10 nov. de 2024.

Erk, M., Ivanković, D., Raspor, B., Pavičić, J, 2002. Evaluation of different purification procedures for the electrochemical quantification of mussel metallothioneins. *Talanta*, 57(6), 1211-1218. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00239-4)

Figueira, E., Branco, D., Antunes, S. C., Gonçalves, F., Freitas, R, 2012. Are metallothioneins equally good biomarkers of metal and oxidative stress? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 84, p. 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.07.012>

Foy, CD, 1984. Physiological effects of hydrogen, aluminum, and manganese toxicities in acid soil. *Soil acidity and liming*, 12, 57-97. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr12.2ed.c2>

Garbisu, C.; Alkorta, I. dos Santos, TA., Bonfim, TM., Silva, FS., Silva, AG., de Ferreira . Some aspects of aluminium toxicity in plants. *The Botanical Review*, v.54, p.145-178, 1988. <https://doi.org/10.1007/BF02858527>

Gonçalves, MP., Silva, IR., Ramos, ABDS., Santos, RA., Paixão, L. H. C., Alencar, CMM. D., Alva, J. C. R, 2020. Qualidade das águas e análise de metais em folhas de mangue na APA Tinharé-Boipeba (BA). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 25(04), 583-596.

Gonçalves, MVP., Silva, IR., Alva, JCR., Junior, AB., Santos, RA., Cruz, MJM, 2022. Caracterização biogeoquímica dos bosques de mangue da APA Tinharé-Boipeba, Litoral do Baixo

Sul da Bahia (Brasil) Biogeochemical characterization of the mangrove of APA Tinharé-Boipeba, Southern Coast of Bahia (Brazil). *Brazilian Journal of Development*, 8(1), 6378-6401.

González-Gorbeña, E., Rosman, PC., Qassim, RY, 2015. Assessment of the tidal current energy resource in São Marcos Bay, Brazil. *Journal of Ocean Engineering and Marine Energy*, 1, 421-433. <https://doi.org/10.1201/9781003361312>

Giri, C., Ochieng, E., Tieszen, LL., Zhu, Z., Singh, A., Loveland, T., Duke, N, 2011. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. *Global ecology and biogeography*, 20(1), 154-159. <https://doi.org/10.1111/j.1466-8238.2010.00584.x>

Gratão, PL., Polle, A., Lea, P. J., Azevedo, RA, 2005. Making the life of heavy metal-stressed plants a little easier. *Functional plant biology*, 32(6), 481-494.

Günther, WMR. Área contaminada por disposição inadequada de resíduos industriais de Galvanoplastia. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro-RJ. 1999.

Halliwell, B., Gutteridge, JM, 2015. *Free radicals in biology and medicine*. Oxford university press, USA.

Hensley, K., Benaksas, E. J., Bolli, R., Comp, P., Grammas, P., Hamdheydari, L., Floyd, RA, 2004. New perspectives on vitamin E: γ -tocopherol and carboxyethylhydroxychroman metabolites in biology and medicine. *Free radical biology and medicine*, 36(1), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2003.10.009>

Huang, GY., Wang, YS, 2010. Physiological and biochemical responses in the leaves of two mangrove plant seedlings (*Kandelia candel* and *Bruguiera gymnorhiza*) exposed to multiple heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 848-854. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.121>

ICMbio, 2024. Novo programa reforça ações de conservação, recuperação e proteção dos manguezais brasileiros. Disponível em: <<https://www.gov.br/icmbio/pt-br/assuntos/noticias/ultimas-noticias/novo-programa-reforca-acoes-de-conservacao-recuperacao-e-protecao-dos-manguezais-brasileiros>>. (Acessado em 15 de nov de 2024)

Jesus, WB., Soares, SH., Pinheiro-Sousa, DB., Andrade, TSOM., Oliveira, SRS., Santos, FS., Carvalho-Neta, RNF, 2020. Biomarcadores enzimáticos e histológicos em brânquias de *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ucididae) indicativos de impactos ambientais em uma região portuária do nordeste do Brasil. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 72, 1413-1423. <https://doi.org/10.1590/1678-4162-11666>

Jesus, WB., de Oliveira Mota, TDS., Soares, SH., Pinheiro-Sousa, DB., de Oliveira, SRS., Torres, H. S., Neta, RN, 2021. Biomarkers and occurrences of heavy metals in sediment and the

bioaccumulation of metals in crabs (*Ucides cordatus*) in impacted mangroves on the Amazon coast, Brazil. *Chemosphere*, 271, 129444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129444>

Jucoski, GDO., Cambraia, J., Ribeiro, C., Oliveira, JAD, 2016). Excesso de ferro sobre o crescimento e a composição mineral em *Eugenia uniflora* L. *Revista Ciência Agronômica*, 47(4), 720-728. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20160086>

Kägi, JH, 1991. Overview of metallothionein. In *Methods in enzymology*. Vol. 205, pp. 613-626.

Kerksick, C.; Willoughby, D, 2005. The antioxidant role of glutathione and N-acetyl-cysteine supplements and exercise-induced oxidative stress. *Journal of the International Society of Sports Nutrition*, v. 2, n. 2, p. 38–44. <https://doi.org/10.1152/japplsphysiol.00371.2004>

Kjerfve, B.; Perillo, GM.; Gardner, LR.; Rine, JM.; Dias, GTM.; MOCHER, FR, 2002. Morphodynamics of muddy environments along the Atlantic coasts of North and South America. In: *Muddy coasts of the world: processes, deposits and functions*. Amsterdam: *Elsevier Science*. [https://doi.org/10.1016/S1568-2692\(02\)80094-8](https://doi.org/10.1016/S1568-2692(02)80094-8)

Kucharzyk, KH., Benotti, M., Darlington, R., Lalgudi, R, 2018. Enhanced biodegradation of sediment-bound heavily weathered crude oil with ligninolytic enzymes encapsulated in calcium-alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, (357), 498–505, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.036>

Kukier, U., Peters, CA., Chaney, RL., Angle, JS., Roseberg, RJ, 2004. The effect of pH on metal accumulation in two *Alyssum* species. *Journal of Environmental Quality*, 33(6), 2090-2102. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.2090>

LABTRANS. Plano Mestre Porto do Itaquí. Elaboração: Laboratório de Transporte e Logística. Florianópolis – SC: UFSC, 2012.

Lacerda, EMC., de Santana, WLAM., Cardoso Filho, MS., dos Santos, NCP., Moreira, ÍTA, 2021. Processos enzimáticos na biorremediação e fitorremediação de petróleo em sedimentos de manguezal: uma revisão. *Research, Society and Development*, 10(11), e526101119944-e526101119944. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i11.19944>.

Lam, PKS.; Gray, JS. The use of biomarkers in environmental monitoring programmes. *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, n. 2, p. 182–186, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00449-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00449-6)

Lang, T., Tam, N. F. Y., Hussain, M., Ke, X., Wei, J., Fu, Y., Zhou, H, 2023. Dynamics of heavy metals during the development and decomposition of leaves of *Avicennia marina* and *Kandelia obovata* in a subtropical mangrove swamp. *Science of The Total Environment*, 855, 158700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158700>.

Larcher W, 2000. *Ecofisiologia vegetal*. Rima, São Carlos.

Leomanni, A., Schettino, T., Calisi, A., Lionetto, M. G, 2016. Mercury induced haemocyte alterations in the terrestrial snail *Cantareus apertus* as novel biomarker. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 183–184, p. 20–27, <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2016.01.004>

Li, Y., Rahman, SU., Qiu, Z., Shahzad, SM., Nawaz, MF., Huang, J. Cheng, H, 2023. Toxic effects of cadmium on the physiological and biochemical attributes of plants, and phytoremediation strategies: A review. *Environmental Pollution*, 325, 121433. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121433>

Lin, J., Lin, L., Shi, J., Zhou, M., Yuan, Y., Li, Z, 2024. Growth and metabolic differences in the potential of phytoremediation between two hybrid bermudagrasses in roots, stems, and leaves under cadmium stress. *Environmental and Experimental Botany*, 222, 105767. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2024.105767>.

Liu, J., Chen, L., Cui, H., Zhang, J., Zhang, L., Su, CY, 2014. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6011–6061.

Lotfinasabasl, SA., Gunale, VR, 2012. Studies on heavy metals bioaccumulation potential of mangrove species, *Avicennia marina*. *International Journal of Engineering Science and Technology*. Quarta edição.

Machado, W., Gueiros, BB., Lisboa-Filho, SD., Lacerda, LD, 2005. Trace metals in mangrove seedlings: role of iron plaque formation. *Wetlands Ecology and Management*, 13, 199–206. <https://doi.org/10.1007/s11273-004-9568-0>.

Ma, L., Yang, S, 2022. Growth and physiological response of *Kandelia obovata* and *Bruguiera sexangula* seedlings to aluminum stress. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(28), 43251–43266.

Malavolta, E, 1980. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Agronômica Ceres, 251 p.

Mariwy, A., Dulanlebit, YH., Ode, A, 2024. Bioaccumulation of Lead Metal (Pb) by Mangrove Plants (*Rhizophora apiculata*) in the Waters of Poka Village, Inner Bay of Ambon. *Indonesian Journal of Chemical Research*, 12(1), 71–78. <https://doi.org/10.30598/ijcr.2024.12-mar>

Martínez-Martínez, JG., Rosales-Loredo, S., Hernández-Morales, A., Arvizu-Gómez, JL., Carranza-Álvarez, C., Macías-Pérez, JR., Pacheco-Aguilar, JR, 2023. Bacterial communities associated with the roots of *Typha* spp. and its relationship in phytoremediation processes. *Microorganisms*, 11(6), 1587. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11061587>.

Matsumoto, L.S., Sene, DW., Lameu, ND, 2024. Reorganized Water and Efficiency in Soybean Plant Nutrition. *Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde*, 28(3), 394-400.

Maurya, P., Kumari, R, 2021. Toxic metals distribution, seasonal variations and environmental risk assessment in surficial sediment and mangrove plants (*A. marina*), Gulf of Kachchh (India). *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125345>.

Meireles, VDJS., Meireles, MPA., Lemos, JR., de Barros, RFM., Campos, JB, 2021. Impactos da extração madeireira sobre a estrutura de um bosque de mangue na APA Delta do Parnaíba. <https://doi.org/10.22478/ufpb.1981-1268.2021v15n3.52244>.

Mendonça Filho, JG., Menezes, TR., de Oliveira, EA., Iemma, MB, 2003. Caracterização da contaminação por petróleo e seus derivados na Baía de Guanabara: aplicação de técnicas organogeoquímicas e organopetrográficas. *Anuário do Instituto de Geociências*, 26, 69-78.

Mesquita, CS., Oliveira, R., Bento, F., Geraldo, D., Rodrigues, JV., Marcos, JC, 2014. Simplified 2, 4-dinitrophenylhydrazine spectrophotometric assay for quantification of carbonyls in oxidized proteins. *Analytical biochemistry*, 458, 69-71. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2014.04.034>.

Moreira, I.; Oliveira, O.; Triguís, J.; Santos, A.; Queiroz, A.; Ferreira, S.; Martins, C.; Silva, A.; Falcão, 2013. Phytoremediation in mangrove sediments impacted by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's) using *Avicennia schaueriana*. *Marine Pollution Bulletin*, (67), 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.024>.

Moreira, IT., Oliveira, OM., Triguís, JA., dos Santos, AM., Queiroz, AF., Martins, CM., Jesus, RS., 2011. Phytoremediation using *Rhizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's). *Microchemical Journal*, 99(2), 376-382. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.011>.

Movimentação de Carga - Porto do Itaqui. Disponível em: <<https://www.portodoitaqui.com/porto-do-itaqui/operacoes-portuarias/movimentacao-de-carga>>(Acessado em: 15 nov de 2022)

Naidoo G, Chirkoot HD, 2004. The effects of coal dust on photosynthetic performance of the mangrove, *Avicennia marina* in Richards Bay, South Africa. *Environmental Pollution* 127, 359-366.

Neta, RNFC., de Oliveira Mota, TDS., de Oliveira, SRS., Junior, ART., da Silva Cardoso, W., Santos, DMS., Brito, NM, 2019. Biochemical and morphological responses in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) as indicators of contamination status in mangroves and port areas from northern Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(16), 15884-15893. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04849-0>.

Oliveira, TF., da Silva Fonseca, IA., Andrade, GAV., Oliveira, VJB., Soares, MEP., de Aquino, LA, 2019. Uptake and exportation of micronutrients in high productivity corn fields. *Revista agro@ mbiente on-line*, 13, 55-67. <https://doi.org/10.18227/1982-8470ragro.v13i0.5335>

Oliveira SRS, Batista WDS, Sousa JBM, Noletto KS, Arouche Lima IM, Andrade TSM., Carvalho Neta RNF, 2019. Enzymatic and histological biomarkers in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) in an industrial port on the north coast of Brazil. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 102, 802-810. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02594-1>

Oliveira, VM., Mochel, FR, 2014. Macrofauna bêmica de substratos mveis de um manguezal sob impacto das atividades humanas no sudoeste da ilha de São Luís, Maranhão, Brasil. *Bol. Lab. Hidrobiol*, 12.

Oliveira, SS., Britto, IC., Freitas, HMB, 2000. Composição química das folhas da *Rhizophora mangle* L. e do sedimento de manguezais não impactados e impactados por resíduos industriais. *Sitientibus*, (23). <https://doi.org/10.13102/sitientibus.vi23.8780>

Panda, SK., Choudhury, S, 2005. Estresse de cromo em plantas. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17, 95-102. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202005000100008>

Pimentel VC., Silva dos Santos, M., Cordeiro Dias, A., Silvério Pena Bento, JP., dos Santos Ferreira, BH., da Costa Souza, M., do Carmo de Oliveira Arruda, R, 2023. *Laguncularia racemosa* leaves indicate the presence of potentially toxic elements in mangroves. *Scientific Reports*, 13(1), 4845.

Pi, N., Tam, NFY., Wong, MH, 2011. Formation of iron plaque on mangrove roots receiving wastewater and its role in immobilization of wastewater-borne pollutants. *Marine pollution bulletin*, 63(5-12), 402-411. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.023>.

Rahman, SU., Han, JC., Zhou, Y., Ahmad, M., Li, B., Wang, Y., Ahmad, I, 2024. Adaptation and remediation strategies of mangroves against heavy metal contamination in global coastal ecosystems: A review. *Journal of Cleaner Production*, 140868. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140868>

Ramos, MGM., Geraldo, LP, 2007. Avaliação das espécies de plantas *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* como bioindicadoras de poluição por metais pesados em ambientes de mangues. *Engenharia sanitária e ambiental*, 12, 440-445. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000400011>

Rao, IM., Miles, JW., Beebe, SE., Horst, WJ, 2016. Root adaptations to soils with low fertility and aluminium toxicity. *Annals of Botany*, 118(4), 593-605. <https://doi.org/10.1093/aob/mcw073>

Ribeiro, EB., Bastos, LS., Galeno, LS., Mendes, RS., Garino Jr, F., Carvalho-Neta, RNF., Costa, F. N, 2016. Integrated assessment of biomarker responses and microbiological analysis of oysters

from São Luís Island, Brazil. *Marine pollution bulletin*, 113(1-2), 182-186. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.013>

Romeiro, S., Lagôa, AMMA., Furlani, PR., Abreu, CAD., Pereira, BFF, 2007. Absorção de chumbo e potencial de fitorremediação de *Canavalia ensiformes* L. *Bragantia*, 66, 327-334. <https://doi.org/10.1590/S0006-87052007000200017>

Salmazo, JR., Semprebom, TR., Ilho, R., Peiró, DF, 2018. Manguezal: um berçário de vida marinha. *Revista Biologia Marinha de Divulgação Científica*, 1(1), 35.

Sanches, AG., Da Silva, MB, 2023. Selênio como atenuador do estresse oxidativo induzido por metais tóxicos em plantas: revisão. *tecnologia e inovação na agricultura: aplicação, produtividade e sustentabilidade em pesquisa-volume 2*, 2, 74-84.

Santos, TA., Bonfim, TM., Silva, FS., Silva, AG., de Ferreira Bandeira, MLS., de Jesus, RM., & Nascimento, LD, 2018. Determinação de metais em um sistema estuarino: *Laguncularia Racemosa* como um potencial indicador de contaminação. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, (49), 51-65.

Santos, TC., Oliveira, MLF., Alexandre, JR., Souza, SB., Eutrópio, FJ., Ramos, AC, 2011. Crescimento inicial de aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) e tomate transgênico AVP1OX (*Solanum lycopersicum* L.) sob diferentes níveis de ferro. *Natureza Online*, 9(3), 152-156. Recuperado de <https://www.naturezaonline.com.br/revista/article/view/356>

Sarker, SC., Ghosh, SR., Hossain, MJ., Ghosh, RC., Razia, S., Sushmoy, DR., Noor, MMA, 2019. Impact of aluminium (Al³⁺) stress on germination and seedling growth of five wheat genotypes. *SAARC Journal of Agriculture*, 17(1), 65-76.

Silva, CAR., Lacerda, LDD., Ovalle, A. R., Rezende, CE, 1998. The dynamics of heavy metals through litterfall and decomposition in a red mangrove forest. *Mangroves and Salt Marshes*, 2, 149-157. <https://doi.org/10.1023/A:1009923223882>

Silva, MEC., de Melo, ARP., da Silva Souza, CC., Neto, JAP., da Costa Neto, VP., Lima, V. B. C., Bonifacio, A, 2023. Respostas biométricas de plantas de sorgo e feijão-mungo expostas aos estresses isolados e combinados de salinidade e alumínio. *Research, Society and Development*, 12(5), e1812541341-e1812541341. <https://doi.org/10.33448/rsd-v12i5.41341>

Sindhu, RK., Kaur, P., Kaur, P., Singh, H., Batiha, GES., Verma, I, 2022. Exploring multifunctional antioxidants as potential agents for management of neurological disorders. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(17), 24458-24477. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17667-0>

Singh, S., Tripathi, DK., Singh, S., Sharma, S., Dubey, NK., Chauhan, DK., Vaculík, M, 2017. Toxicity of aluminium on various levels of plant cells and organism: a review. *Environmental and Experimental Botany*, 137, 177-193. <https://doi.org/10.32604/phyton.2022.022038>

- Smirnoff, N, 2018. Ascorbic acid metabolism and functions: A comparison of plants and mammals. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 122, p. 116–129, <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.03.033>
- Soares, MLG., Chaves, FDO., Corrêa, FM., Silva Jr, CD, 2003. Diversidade estrutural de bosques de mangue e sua relação com distúrbios de origem antrópica: o caso da Baía de Guanabara (Rio de Janeiro). *Anuário do Instituto de Geociências*, 26(1), 101-116.
- Soares-Pascoalini, S., de-Santana-Lopes, DM., Falqueto, AR., D'Addazio, V., Alves-Fernandes, A., Barcellos-da-Rosa, M., Pereira-Tognella, MM, 2024. Iron and Manganese concentrations in leaf tissues of *Rhizophora mangle* (Rhizophoraceae): implications for energetic metabolism. *Revista de Biología Tropical*, 72(1).<http://dx.doi.org/10.15517/rev.biol.trop.v72i1.56835>
- Sousa, DBP., Almeida, ZS., Carvalho-Neta, RNF, 2013. Biomarcadores histológicos em duas espécies de bagres estuarinos da Costa Maranhense, Brasil. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 65, 369-376. <https://doi.org/10.1590/S0102-0935201300020001>
- Souza Filho, ADS., Camarão, A, 1998. Efeitos do alumínio e da salinidade na germinação de sementes de arroz-bravo (*Oryza* sp). em <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/394911>. (Acessado em 15 de novembro de 2024)
- Souza, CA., Duarte, LFA., João, MC., & Pinheiro, MA, 2018. Biodiversidade e conservação dos manguezais: importância bioecológica e econômica. *Educação Ambiental sobre Manguezais*. São Vicente: Unesp, 16-56.
- Teixeira, SG., Souza Filho, PW, 2009. Mapeamento de ambientes costeiros tropicais (Golfão Maranhense, Brasil) utilizando imagens de sensores remotos orbitais. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27, 69–82. <https://doi.org/10.1590/S0102-261X2009000500006>
- Tripathi, RD., Tripathi, P., Dwivedi, S., Kumar, A., Mishra, A., Chauhan, PS., Nautiyal, CS, 2014. Roles for root iron plaque in sequestration and uptake of heavy metals and metalloids in aquatic and wetland plants. *Metallomics*, 6(10), 1789-1800.<https://doi.org/10.1039/c4mt00111g>
- Twilley, RR, 1995. Properties of mangrove ecosystems related to the energy signature of coastal environments. *Maximum power: The ideas and Applications of HT Odum*, 43-62.
- Vasić, F., Belanović Simić, S., Čavlović, D., Miljković, P., Caković, M., Jovanović, N., Lukić, S, 2024. Practices for phytoremediation of soil in Serbia. *South-east European forestry: SEEFOR*, 15(1), 91-101.<https://doi.org/10.15177/see-for.24-09>

- Victório, CP., dos Santos, MS., Alves, GT., Bento, JP., dos S. Ferreira, BH., da C. Souza, M., do C. de O. Arruda, R, 2024. Rapid detection of metals in red mangrove *Rhizophora mangle* leaves in a polluted environment in Brazil. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(4), 4157-4170. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05271-3>
- Waisel Y, 1972. Biologia de halófitas. Academic Press, Nova York. 395p.
- Wang, J., Li, K., He, Y., Liu, X., Wang, P., Xu, L., Yan, J., Yan, Y, 2021. Bi-enzyme directed self-assembled system toward biomimetic synthesis of fatty acid hydroperoxides like soybean. *Composites Part B: Engineering*, (222), 109091. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109091>.
- Wang, J., Wang, P., Zhao, Z., Huo, Y, 2021. Uptake and concentration of heavy metals in dominant mangrove species from Hainan Island, South China. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, 1703-1714. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00717-w>
- Wilhelm Filho, D., Torres, MA., Zaniboni-Filho, E., & Pedrosa, RC, 2005. Effect of different oxygen tensions on weight gain, feed conversion, and antioxidant status in piapara, *Leporinus elongatus* (Valenciennes, 1847). *Aquaculture*, 244(1-4), 349-357. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2004.11.024>
- Yadav, SK, 2010. Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African journal of botany*, 76(2), 167-179. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2009.10.007>
- Yap, CK., Al-Mutairi, K. A, 2022. The ecological-health risks of potentially toxic metals in the surface sediments and leaves of salt-secreting *Avicennia officinalis* as potential phytoremediators: A field-based biomonitoring study from Klang Mangrove Area. *Biology*, 12(1), 43.

Considerações Finais

Estudos relacionados à vegetação de mangue, a exemplo da *A. germinans*, *R. mangle* e *L. racemosa*, são de fundamental importância, já que o ecossistema manguezal constitui-se em um rico banco genético, para preservação e recuperação de áreas degradadas. Neste contexto, estudos básicos sobre a fitotoxicidade e a tolerância, destas espécies, aos estresses impostos pelo excesso de metais, são essenciais para o entendimento e desenvolvimento de novas tecnologias como bioindicador de áreas impactadas, e para a própria recuperação das áreas de mangue.

Pesquisas mais aprofundadas em todos os órgãos das plantas são necessárias para entender como os diferentes estresses ambientais impactam o desenvolvimento dessas plantas de mangue, para que se possa definir estratégias de preservação e conservação desses ecossistemas.

ANEXO 1

Valor médio obtido da análise de metais em amostras de folhas de *A. germinans*, *L. racemosa* e *R. mangle* coletadas em duas áreas de amostragem nos mangues da Baía de São Marcos.

Elemento	Espécie	Local	Média (mg kg ⁻¹) ± Desvio padrão
Al	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	77.15 ± 22.95a
Al	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	1648.62 ± 677.48b
Al	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	198.97 ± 258.25a
Al	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	337.37 ± 218.57a
Al	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	30.27 ± 10.67a
Al	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	301.16 ± 43.93b
As	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	1.69 ± 0.23a
As	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	1.15 ± 0.37a
As	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	0.37 ± 0.12a
As	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	0.43 ± 0.08a
As	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.36 ± 0.10a
As	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	0.41 ± 0.06a
Cd	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	0.05 ± 0.05a
Cd	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	0.21 ± 0.12a
Cd	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	0.14± 0.19a
Cd	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	0.40± 0.26a
Cd	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.01± 0.0002a
Cd	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	0.03± 0.004a
Co	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	0.15± 0.10a
Co	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	0.47± 0.16a
Co	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	1.37±0.45a
Co	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	0.85±0.27a
Co	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.06± 0.02a
Co	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	0.18± 0.05b
Cr	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	0.63±0.13a
Cr	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	1.44±0.41a
Cr	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	0.59± 0.18 a
Cr	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	0.66 ± 0.13a
Cr	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.56 ± 0.09a
Cr	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	0.49 ± 0.06a
Cu	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	2.98 ± 0.72a
Cu	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	17.46 ± 5.54b
Cu	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	12.52 ± 1.45a
Cu	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	8.87 ± 2.68a
Cu	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	4.14 ± 1.18a
Cu	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	7.29 ± 1.29b
Fe	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	201. 12 ± 70.76a
Fe	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	3715.72 ± 1292.57b
Fe	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	97.32 ±707.93a
Fe	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	998.22 ± 614.59a
Fe	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	127.18 ± 39.57a
Fe	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	731.76 ± 155.47b
Hg	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	0.38 ± 0.03a

Hg	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	0.06 ± 0.03a
Hg	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	0.01 ± 0.006a
Hg	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	0.03 ± 0.03a
Hg	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.01 ± 0.001a
Hg	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	0.15 ± 0.20a
Mn	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	105.78 ± 131.37a
Mn	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	410.96 ± 97.65a
Mn	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	38.11 ± 32.43a
Mn	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	61.05 ± 27.88a
Mn	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	209.82 ± 77.19a
Mn	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	1254.37 ± 228.73b
Mo	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	0.56 ± 0.35a
Mo	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	0.44 ± 0.12a
Mo	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	0.34 ± 0.01a
Mo	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	0.3 ± 0.06a
Mo	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.74 ± 0.42a
Mo	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	0.34 ± 0.09a
Ni	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	1.11 ± 0.32a
Ni	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	1.72 ± 0.37a
Ni	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	2.33 ± 0.59a
Ni	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	1.51 ± 0.18a
Ni	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.98 ± 0.21a
Ni	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	1.62 ± 0.18b
Pb	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	0.15 ± 0.05a
Pb	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	0.98 ± 0.39b
Pb	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	0.19 ± 0.19a
Pb	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	0.29 ± 0.17a
Pb	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.12 ± 0.18a
Pb	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	0.25 ± 0.06b
Rb	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	3.42 ± 0.59a
Rb	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	3.52 ± 0.81a
Rb	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	1.91 ± 0.78a
Rb	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	2.56 ± 0.86a
Rb	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	2.39 ± 0.33a
Rb	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	1.99 ± 0.10a
Ti	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	6.07 ± 1.56a
Ti	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	28.70 ± 7.58b
Ti	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	9.52 ± 4.96a
Ti	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	11.12 ± 4.30a
Ti	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	6.05 ± 1.45a
Ti	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	11.97 ± 1.03b
V	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	0.67 ± 0.07a
V	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	6.52 ± 2.40b
V	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	1.12 ± 1.16a
V	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	1.80 ± 0.90a
V	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	0.55 ± 0.07a
V	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaqui	1.31 ± 0.23b
Zn	<i>Avicennia germinans</i>	Mangue Seco	22.38 ± 6.18a
Zn	<i>Avicennia germinans</i>	Porto Itaqui	53.56 ± 20.52b
Zn	<i>Laguncularia racemosa</i>	Mangue Seco	24.86 ± 0.85a
Zn	<i>Laguncularia racemosa</i>	Porto Itaqui	19.72 ± 3.04a

Zn	<i>Rhizophora mangle</i>	Mangue Seco	8.31 ± 1.70a
Zn	<i>Rhizophora mangle</i>	Porto Itaquí	10.89 ± 1.70a

Letras diferentes indicam diferença significativa em um nível de significância de 5%.