

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS TÓXICOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS EXPOSTOS A SOLUÇÕES DE DOIS ELEMENTOS DO GRUPO DOS LANTANÍDEOS

EVALUATION OF THE TOXIC EFFECTS ON AQUATIC ORGANISMS EXPOSED TO SOLUTIONS OF TWO ELEMENTS OF LANTHANIDES GROUP

Gabriel de Oliveira Santos

Aluno de Graduação de Ciências Biológicas, 3º período,
Universidade Estácio de Sá
Período PIBIC/CETEM: abril a julho de 2019
gabrieloliveirasantos8@outlook.com

Silvia Gonçalves Egler

Orientadora, Bióloga, M.Sc.
segler@cetem.gov.br

Tamine Martins Roldão

Co-orientadora, Bióloga, M.Sc.
troidao@cetem.gov.br

RESUMO

Os ETRs constituem elementos químicos do grupo dos lantanídeos e mais dois metais de transição, ítrio e escândio, que possuem propriedades químicas semelhantes. No Brasil está localizada uma das 10 maiores reservas mundiais de óxidos de terras raras. Estes elementos são utilizados na confecção de produtos de alta tecnologia, agricultura e na medicina. Este uso pode levar a uma disposição inadequada dessas substâncias acarretando impactos no ambiente. O presente estudo avaliou o efeito tóxico agudo no microcrustáceo *Daphnia similis*, quando exposto a soluções sintéticas de gadolínio (Gd) e disprósio (Dy) em misturas (proporções, 1:1, 1:2 e 2:1). As soluções-estoque dos dois lantanídeos foram preparadas a partir de óxidos solubilizados em ácido nítrico. O cultivo e ensaio dos microcrustáceos seguiram as normas ABNT 12713/2016. Os resultados das CE(I)50 na proporção 1:1 foi a menos tóxica. O modelo de análise da toxicidade em misturas, que utiliza a Unidade Tóxica (UT), demonstrou efeito sinérgico em todas as proporções.

Palavras chave: toxicidade, bioensaios, disprósio, gadolínio.

ABSTRACT

The ETRs are chemical elements of the lanthanide group and two transition metals, yttrium and scandium, which have similar chemical properties. One of the world's 10 largest reserves of rare earth oxides is located in Brazil. These elements are used in the manufacture of high technology products, agriculture and medicine. This use may lead to an inadequate disposal of these substances causing environmental impacts. The present study evaluated the acute toxic effect on microcrustacean *Daphnia similis* when exposed to synthetic gadolinium (Gd) and dysprosium (Dy) solutions in mixtures (proportions, 1: 1, 1: 2 and 2: 1). The stock solutions of the two lanthanides were prepared from oxides solubilized in nitric acid. The cultivation and testing of the microcrustacean followed the standard ABNT 12713/2016. The results of EC (I) 50 in the ratio 1: 1 were the least toxic. The model of toxicity analysis in mixtures, using the Toxic Unit (UT), demonstrated a synergistic effect in all proportions.

Keywords: toxicity, bioassays, dysprosium, gadolinium.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras são compostos por um conjunto de 17 elementos químicos, que compreendem desde o lantânio até o lutécio (lantanídeos, na tabela periódica), mais dois metais de transição, o ítrio e o escândio (MARTINS; ISOLANI, 2004). Esses elementos estão presentes, principalmente, nos minerais pertencentes ao grupo dos carbonatos, dos fosfatos, dos óxidos e dos silicatos (OLIVEIRA et al., 2016). Dentre os mais de 250 minerais onde são encontradas as terras raras, a monazita, a bastnasita e o xenotímio, são os mais importantes e processados na indústria. No Brasil está localizada uma das 10 maiores reservas mundiais de óxidos de terras raras (PEVERARI, 2007). Os ETRs são utilizados na confecção de produtos tecnológicos, no desenvolvimento de veículos híbridos, produção de energia eólica e solar, no fracionamento de petróleo, como contraste em exames de imagem, dentre outros. Com a expansão das aplicações dos ETRs, o risco desses elementos contaminarem o ambiente aumentou de modo considerável (ZIANI, 2015).

O gadolínio (Gd) é um elemento químico de difícil extração da rocha que o contém, sendo encontrado com outros elementos no mesmo mineral. Apresenta-se como um cristal branco prateado, e quando em temperatura ambiente, é um dos poucos metais com propriedades ferromagnéticas. Na indústria, é usado em fornos micro-ondas, aparelhos de televisão e diversos outros componentes eletrônicos, e na medicina, compõe soluções para realce em exames de imagem. Pode ser considerado um elemento de alto poder tóxico para o meio ambiente (BRITO, 2016).

A produção de disprósio é quase que exclusivamente extraída de argilas de adsorção iônica, encontradas no sul da China, e é induzida, na maioria das vezes, pela demanda de ímãs permanentes de terras raras. A extração e beneficiamento desse elemento geram diversos tipos de impactos ambientais nos ecossistemas (ZAPP et al., 2018).

A ecotoxicologia estuda a relação dos poluentes químicos com o ecossistema onde são liberados e com os organismos que o habitam. É importante que o estudo dessas substâncias seja cada vez mais aprofundado, a fim de minimizar os impactos gerados por sua disposição inapropriada no ambiente. Assim, podemos definir ecotoxicologia como ferramenta que analisa a exposição dos seres vivos aos xenobiontes e os diversos efeitos tóxicos que podem causar no ambiente e nos organismos (SILVA et al., 2015).

Os ensaios de toxicidade com organismos aquáticos são classificados em dois tipos: agudos e crônicos. Os ensaios agudos avaliam os efeitos dos agentes tóxicos sobre a sobrevivência das espécies aquáticas em um curto período de tempo, quando se compara ao tempo de vida do organismo-teste. Os ensaios crônicos avaliam os efeitos de substâncias químicas sobre a sobrevivência e reprodução de espécies aquáticas por um período de tempo que engloba grande parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste (COSTA et al., 2008).

2. OBJETIVO

O estudo tem como objetivo avaliar o efeito tóxico agudo em *Daphnia similis* expostas a soluções sintéticas dos elementos do grupo dos lantanídeos, gadolínio (Gd) e disprósio (Dy) em misturas.

3. METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia (LECOMIN) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). As soluções-estoque de gadolínio e disprósio foram preparadas a partir de óxidos solubilizados em ácido nítrico, com concentração final de 10 g/L. As soluções-teste para os ensaios foram preparadas utilizando o meio de cultivo MS (ABNT, 2016) com concentrações diferentes da amostra.

3.1 Organismo–Teste

O microcrustáceo *D. similis* é um organismo planctônico dulcícola, filtrador e que medem em média 0,2 a 0,3 mm. Sua reprodução é partenogenética, em ambiente favorável quando são gerados filhotes idênticos à mãe, inclusive no sexo (COELHO, 2006). Quando a condição se torna desfavorável, como acontecem com a deficiência de alimentação, mudanças bruscas de temperatura e iluminação, por meiose são gerados machos que se reproduzem com as fêmeas através de reprodução sexuada, assim gerando ovos de resistência (efípios). Esses efípios são ovos com casca escura e muito resistente, que eclodem quando o ambiente se torna novamente favorável, gerando organismos geneticamente heterogênicos.

3.2 Cultivo e Manutenção

3.2.1 Cultivo de *Daphnia similis*

O cultivo de *Daphnia similis* seguiu a norma da ABNT 12713 (ABNT, 2016). O meio utilizado para manutenção foi o MS com o pH variando de 7 a 7,6, dureza de 40 a 48 mg CaCO₃/L e O.D. ≥ 5 mg/L, em béqueres de 2 L. Foi mantido em câmara de germinação (Tecnal TE-401) com temperatura ajustada entre 18°C e 22°C, fotoperíodo de 16 h com luz e 8 h no escuro e alimentação diária com suspensão algácea de *Raphidocelis subcapitata*.

3.2.2 Cultivo de *Raphidocelis subcapitata*

A microalga *R. subcapitata* foi cultivada em meio L.C. Oligo, seguindo a norma ABNT 12648 (ABNT, 2018), foi mantida em câmara de B.O.D. (Nova Ética 411D) com temperatura ajustada entre 23°C e 25°C, com iluminação de 4500 lux e aeração constante. Todos os dias os Erlenmeyers foram agitados para homogeneização do cultivo, durante sete dias, quando então é realizada a troca para um novo meio e centrifugação para obtenção da suspensão algácea utilizada como alimento para *D. similis*.

3.3 Ensaios Ecotoxicológicos

3.3.1 Ensaio agudo

Os ensaios foram realizados utilizando neonatos de 6 a 24 horas de vida, em béqueres de 25 mL contendo a solução-teste e o controle com meio MS. O ensaio foi realizado com quatro réplicas por concentração e controle e cinco organismos por réplica, totalizando 20 organismos/concentração e controle. Os ensaios tiveram duração de 48 horas e os mesmos parâmetros do cultivo, porém foram mantidos no escuro e sem alimentação. No final foi contabilizada a imobilidade e/ou mortalidade dos organismos testados. O pH e O.D. das soluções-teste foram medidos no início e no final dos ensaios e os resultados foram calculados utilizando o programa *Trimmed Spearman-Kärber*. Esses resultados de toxicidade aguda foram expressos em concentração efetiva mediana nominal, CE (I)50, que é a concentração da amostra que causa efeito agudo a 50% dos organismos testados no tempo e condições do ensaio. O ensaio é considerado válido se a mortalidade no controle for ≤ 10%. Valores que mostram uma relação inversa à toxicidade, visto que, menores valores numéricos indicam maiores toxicidades. A diferença significativa entre os valores foi avaliada através da sobreposição ou não dos Intervalos de Confiança de 95%. Se os limites de confiança EC50 se sobrepuerem, a comparação foi realizada usando o erro padrão das diferenças médias (USEPA, 1985).

3.3.2 Soluções-teste - misturas

As soluções-teste nas misturas foram realizadas nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1 de gadolínio e disprósio. Os resultados foram expressos em Unidade Tóxica (UT) calculada por:

$$UT = \frac{\text{Concentração do Elemento na CE50 da Mistura}}{\text{CE50 Individual do Elemento}}$$

Se a soma das Unidades Tóxicas de cada elemento da mistura for =1 o efeito tóxico observado é aditivo. Se a soma das Unidades Tóxicas de cada elemento da mistura for >1 o efeito tóxico observado é sinérgico. Se a soma das Unidades Tóxicas de cada elemento da mistura for <1 o efeito tóxico observado é antagônico (PANOUILLERES et al., 2007).

Para a realização destes cálculos os resultados de CE50 individuais foram fornecidos por G. P. Heidelmann (dados não publicados).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios agudos de gadolínio e disprósio nas misturas em diferentes proporções para o bioindicador *D. similis* são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Resultados expressos em CE(I)50 e Unidade Tóxica média (UT) dos ensaios agudos de toxicidade com o microcrustáceo *D. similis* exposto a soluções sintéticas de gadolínio (Gd) e disprósio (Dy). I.C.I. 95% = Intervalo de confiança de 95% Inferior e I.C.S. 95% = Intervalo de confiança de 95% Superior. Letras iguais não significativamente diferentes.

Misturas	CE50 (mg/L)	I.C.I (95%)	I.C.S (95%)	Unidade Tóxica (média± DP)
Gd + Dy 1:1	23,77 ^a	22,22	25,24	1, 55 ± 0,12
	23,59 ^{a,b}	20,77	26,79	
	22,44 ^{a,b}	20,85	24,16	
Gd + Dy 1:2	19,59 ^c	17,90	21,45	1,24 ± 0,14
	20,78 ^{b,c}	19,06	22,67	
	16,85 ^d	15,13	18,77	
Gd + Dy 2:1	23,77 ^a	22,53	25,09	1, 42 ± 0,19
	20,28 ^c	18,39	22,35	
	18,88 ^{c,d}	16,98	21,00	

Entre as misturas, as CE(I)50 da proporção 1:1 foram similares nos três ensaios realizados e com menor toxicidade das três misturas testadas. As proporções 1:2 e 2:1 apresentaram valores de CE(I)50 similares entre si, sendo ambas mais tóxicas do que a proporção 1:1.

Na interação das misturas, um efeito sinérgico ($UT > 1$) foi observado em todas as misturas em relação aos ensaios individuais (G. Heidelmann, dados não publicados).

5. CONCLUSÕES

As CE(I)50 obtidas nos ensaios com as misturas de Gd e Dy, foram menos tóxicas na proporção 1:1 e mais tóxicas nas demais proporções. Já nas análises das interações pelo modelo da Unidade Tóxica, que considera as concentrações de cada elemento da mistura, os resultados foram efeitos sinérgicos.

6. AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a minha orientadora Silvia Egler, por toda dedicação, orientação e paciência concedida a mim. Ao CNPq pela bolsa fornecida. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura. A Tamine Roldão por todo conhecimento cedido e pela assistência oferecida durante o projeto. A Amanda Clementino pela parceria e ajuda no laboratório. A Ana Lúcia Morais e Marisa Nascimento pelas soluções. A G. Heidelmann pelos dados cedidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR12713. **Ecotoxicologia aquática - toxicidade aguda - métodos de ensaio com *Daphnia similis* (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro: ABNT. 2016. 23p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR12648. **Ecotoxicologia aquática - toxicidade crônica - métodos de ensaio com algas (Chlorophyceae)**. Rio de Janeiro: ABNT 2018. 24p.
- BRITO, K.S. **Gadolínio: uma revisão geral**. Monografia – Programa de residência médica em radiologia e diagnóstico por imagem, Hospital Geral de Fortaleza, Fortaleza (Brasil). 2016. 27p.
- COELHO, R.S. **Avaliação da toxicidade de fluídos de usinagem através da ecotoxicologia aquática**. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil). 2006. 136p.
- COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química nova**, v.28, p.111-117, 2004.
- OLIVEIRA, M.; MARTINS, H.C.B.; NORONHA, F. Avaliação dos teores em terras raras num saibro do granito de Felgueiras. **Comunicações Geológicas**, v.1, p.121-124, 2016.
- PANOULLERES, M.; BOILLOT, C.; PERRODIN, Y. Study of combined effects of a peracetic acid-based disinfectant and surfactants contained in hospital effluents on *Daphnia similis*, *Ecotoxicology*, v. 16, p. 327-340. 2007.
- PEVERARI, C. **Compostos de Terras raras, com alta absorvidade no ultravioleta, como agentes de proteção de radiações solares UV-A e UV-B**. 2007. 96p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Riberão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil).
- SILVA, J.S.; ROCHA. I.K.B.S.; FREITAS, L.C.; PEREIRA, N.J.; NETA, R.N.F.C. Princípios bioéticos aplicados aos estudos ecotoxicológicos aquáticos. **Revista Bioética**. v. 2, p. 409-418, 2015.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency – **Methods for measuring the acute toxicity of effluents to freshwater and marine organisms**. EPA-600/4-85/013. 1985, 275 p.
- ZAPP, P.; MARX, J.; SCHREIBER, A. Friedrich, B, Voßenkaul, D. Comparison of dysprosium production from different resources by life cycle assessment. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 130, p. 248–259. 2018.
- ZIANI, P.R. **Elementos terras-raras: características e aplicações**. UFSM, Rio Grande do Sul (Brasil). 2015. 35 p.