

# **AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE SAMÁRIO E LANTÂNIO PARA DOIS ORGANISMOS TERRESTRES EXPOSTOS A SOLO NATURAL CONTAMINADO COM SOLUÇÕES SINTÉTICAS.**

## **EVALUATION OF THE BIOAVAILABILITY OF SAMARIUM AND LANTHANUM FOR TWO TERRESTRIAL ORGANISMS EXPOSED TO NATURAL SOIL CONTAMINATED WITH SYNTHETIC SOLUTIONS.**

**Gisele Petronilho Heidelmann**  
Bolsista PCI, Bióloga.

**Silvia Gonçalves Egler**  
Supervisora, Bióloga, M. Sc.

### **Resumo**

Os elementos terras raras possuem grande aplicabilidade em alta tecnologia, sendo matéria prima para microscópios eletrônicos, filmes para RX, itens tecnológicos como turbinas para energia eólica, entre outros. Consequentemente, cresce a probabilidade de exposição e contaminação ambiental, tornando fundamental a avaliação ecotoxicológica desses metais, que interagem com sistemas biológicos comprometendo funções de diferentes organismos e ecossistemas. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito tóxico de Lantânio e Samário, individualmente e em mistura, impregnadas em solo natural, sobre a sobrevivência e reprodução dos oligoquetas *Eisenia andrei*, um organismo detritívoro. Entretanto, devido ao fechamento do Centro de Tecnologia Mineral em decorrência da Covid-19, não foi possível realizar ensaios nesse período, acarretando a ausência de resultados sobre o estudo a tempo da X Jornada PCI.

**Palavras chave:** Ecotoxicologia, Elementos terras raras, *Eisenia andrei*.

### **Abstract**

Rare earth elements have great applicability in high technology, being raw material for electron microscopes, RX films, technological items such as turbines for wind energy, among others. Consequently, the probability of environmental exposure and contamination increases, making the ecotoxicological assessment of these metals essential, as they interact with biological systems, compromising the functions of different organisms and ecosystems. Therefore, the present work aims to evaluate the toxic effect of Lanthanum and Samarium, individually and in mixture, impregnated in natural soil, on the survival and reproduction of the oligochaetes *Eisenia andrei*, a detritivorous organism. However, due to the closure of the Center for Mineral Technology as a result of Covid-19, it was not possible to carry out tests during this period, resulting in the absence of results about the study in time for the X PCI Journey.

**Key words:** Ecotoxicology, Rare earth elements, *Eisenia andrei*.

## 1. Introdução

A Ecotoxicologia, ramo da toxicologia, estuda efeitos tóxicos, causados por poluentes naturais ou sintéticos, aos elementos dos ecossistemas, vegetal, microbiano e animal, que causam situações adversas ao organismo, alterando suas funções fisiológicas (PASSAGLI, 2018; TRAHAUT, 1977).

Ensaio de toxicidade são realizados para identificar e quantificar riscos resultantes da exposição de seres vivos a agentes tóxicos, estimando quantitativamente os potenciais efeitos sobre o meio ambiente e a saúde humana. As avaliações de risco desses estudos possuem grande relevância, pois fornecerem dados importantes na demonstração de um resultado adverso observado em animais de laboratório que podem ser diretamente relacionados a outros animais subsequentes na cadeia alimentar e conseqüentemente, os humanos (EATON; GILBERT, 2008).

Os ensaios toxicológicos possuem grande desempenho na avaliação dos efeitos tóxicos dos compostos, pois são coordenados sob um elevado grau de controle no que se refere às condições de exposição, à população exposta e à determinação dos efeitos decorrentes da exposição aguda e crônica. Os ensaios agudos são realizados para avaliar os efeitos de agentes tóxicos sobre espécies terrestres, durante um curto período, quando comparado ao período de vida do organismo-teste. Eles estimam a dose ou concentração em que o agente tóxico seria capaz de gerar uma resposta específica capaz de ser mensurada no organismo-teste ou população, em um curto período (24 a 96 h, normalmente). Em contrapartida, os ensaios crônicos são utilizados para determinar os efeitos do toxicante sobre a espécie por um período que abrange parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. Esses testes permitem avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob exposições prolongadas a concentrações que permitem a sobrevivência do organismo, entretanto, afetam suas funções biológicas (LAVANDEIRA, 2014; COSTA *et al.*, 2008).

Os elementos terras raras são metais que vem ganhando grande aplicabilidade em alta tecnologia, porém podem ser nocivos ao meio ambiente, se descartados indevidamente. Esses elementos são lantanídeos, grupo de 15 elementos químicos presentes na tabela periódica, iniciando pelo lantânio (La) até o lutécio (Lu), acrescidos de dois metais de transição, o ítrio e o escândio. Eles possuem características químicas semelhantes ao cálcio e alta afinidade com grupos fosfato de macromoléculas biológicas, fazendo com que interajam com os sistemas biológicos dependentes de cálcio resultando em toxicidade, comprometendo suas funções (BARRY; MEEHAN, 2000).

Os ETRs são encontrados em minerais dos grupos da monazita (Ce, La) PO<sub>4</sub>, bastnaesita (Ce, La) CO<sub>3</sub>F, argilas iônicas portadoras de ETRs e xenotímio (YPO<sub>4</sub>), e possuem inúmeras aplicações industriais, estando presentes em produtos químicos, metalúrgicos, óticos, eletrônicos e cerâmicos, sendo matéria prima para microscópios eletrônicos, filmes para RX, itens tecnológicos como turbinas para energia eólica, vidros, catalisadores e fibras óticas e na medicina como meio de contraste e como isótopo radioativo para tratamento de câncer ósseo (ANDRADE, 2014; ROGOWSKA *et al.*, 2018).

Sua produção é cara, já que embora estejam presentes em grande variedade de minerais, são de difícil extração, tóxicos e poluentes, oferecendo riscos ao meio ambiente, como a degradação da vegetação e contaminação da água, ar e lençóis freáticos. Além disso, o descarte impróprio de materiais que os contém pode comprometer a saúde do meio ambiente e organismos vivos, pois por possuírem baixa mobilidade esses contaminantes emergenciais podem se acumular no ambiente (MECHI; SANCHES, 2010; SILVA, 2007).

Grande parte dos estudos realizados avaliando seus efeitos tóxicos sobre a biota têm demonstrado seus efeitos positivos sobre vegetais, no entanto, poucos são os estudos voltados para os efeitos deletérios dos ETRs sobre ambientes terrestres. Visando a carência de dados sobre o efeito tóxico desses elementos sobre a biota terrestre, é de suma importância o desenvolvimento de pesquisas na área, visando a preservação dos ecossistemas. Sendo assim, para esse estudo estão sendo realizados bioensaios de toxicidade, padronizados nacional e internacionalmente, utilizando organismos terrestres bioindicadores, com objetivo de avaliar o tipo e intensidade dos efeitos causados por Lantânio e Samário, sobre a sobrevivência e reprodução dos organismos (COSTA *et al.*, 2008).

## 2. Objetivos

O presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito tóxico sobre a sobrevivência e reprodução utilizando ensaios crônicos, com o oligoqueta *Eisenia andrei* (minhoca vermelha da Califórnia), expostos a soluções sintéticas de samário (Sm) e lantânio (La), impregnadas em solo natural.

## 3. Material e Métodos

Nesse estudo está sendo utilizado o organismo teste, *Eisenia andrei* (Minhoca Vermelha da Califórnia), organismo detritívoro, cultivados no LECOMIN/COPMA/CETEM, com grande papel de manutenção do solo através da sua movimentação, aerando o solo, filtrando a água da chuva e auxiliando na decomposição de matéria orgânica. Este organismo é um bioindicador padronizado para análises ecotoxicológicas e utilizado em larga escala por pesquisadores da área (PEREIRA, 2018; SOUZA *et al.*, 2014).

As soluções sintéticas de ETRs serão preparadas a partir de óxidos de Samário (III) e Lantânio (III) solubilizados em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), tendo como concentração final de solução-estoque 50 g/L. As soluções-teste para os ensaios serão preparadas utilizando água deionizada e diferentes concentrações das soluções-estoque. Os experimentos serão realizados em sistemas mono-elementares ( $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Sm}^{3+}$ ) e binários nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 v/v dos ETR estudados.

O solo natural foi coletado em Seropédica (UFRRJ), na borda de um plantio de eucalipto (*Eucalyptus* sp.) com o solo coberto por forrageiras. Para isso, foram retiradas as forrageiras e coletados os 20 cm superficiais. O solo foi classificado pelo laboratório da Embrapa Solos (RJ) como Argissolo vermelho amarelo (PVA), segundo o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS), e com os seguintes parâmetros físico-químicos, 605,5 g/kg de areia, 106,7 g/kg de silte e 287,7 g/kg de argila, 5,7 de valor de pH em água e 8,3 g/kg de matéria orgânica.

Em laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente, desagregadas, peneiradas a 2 mm (para remoção de raízes e outros detritos maiores), disposta em pilhas horizontais e quarteadas em subamostras de 5 kg (EMBRAPA, 2018).

O cultivo e os ensaios com o oligoqueta *Eisenia andrei* seguirão a norma ISO 11268-2 (ISO, 2012). Os organismos foram cultivados, em esterco curado, trocado a cada 30 dias. Para a realização do ensaio agudo, são utilizados organismos adultos, com clitelo bem desenvolvido e massa individual entre 300 mg e 600 mg. No dia zero (T0) anterior ao início do ensaio as minhocas são lavadas em água deionizada, secas e pesadas individualmente. Em seguida, separadas em lotes de 10 organismos de massa similar, totalizando 30 indivíduos/amostra-teste e controle, distribuídos em caixas forradas com papel umedecido com água deionizada, onde permanecem por 24h para purgamento do conteúdo intestinal. Ainda no T0, o solo natural (SN) é dopado com cinco soluções-teste e o controle com água deionizada em volume equivalente a 40% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) (ISO, 2005) e deixados em repouso por 24 h para que as amostras estabilizassem.

No dia 1 (T1) são aferidos os valores de pH de todos os solos-teste e controle, em água deionizada (1:2,5) (EMBRAPA, 1997), sendo determinado que o valor do controle deve ser de  $6,0 \pm 0,5$  e o das amostras  $\text{pH} \geq 5$ . Os lotes dos solos-teste e do controle são divididos em três réplicas de 200 g e dispostas em béqueres de vidro de 400 mL. A distribuição dos grupos de minhocas por solo-controle e testes é realizada de forma aleatória, por meio de sorteio. As minhocas são depositadas sobre a superfície da amostra, o recipiente-teste fechado com filme plástico e preso com elástico e em seguida, são feitos furos para possibilitar a troca de ar. Pesasse todo o conjunto, visando a reposição semanal de umidade por comparação de pesos. Os ensaios têm duração de 14 dias e são mantidos à temperatura de  $21 \pm 2$  °C e fotoperíodo de 16h:8h claro: escuro. Após os 14 dias as réplicas são transferidas para bandejas e as minhocas sobreviventes contadas e pesadas, por réplica. O ensaio é considerado válido se a mortalidade no controle for  $\leq 10\%$ . Os resultados são expressos em concentração letal mediana (CL50) na qual ocorre mortalidade em 50% dos organismos testados. Para o cálculo, utilizasse o programa *Trimmed Spearman Karber*.

Para a realização dos ensaios crônicos, de reprodução e sobrevivência, com *E. andrei*, utilizasse o mesmo critério de escolha de organismos no ensaio agudo. O ensaio avalia o efeito subletal na reprodução e segue a norma ISO 11268-2 (ISO, 2012). O solo natural é umedecido com as soluções-estoque na concentração do ensaio (solo-teste), com três réplicas por solo-teste e controles. Em cada réplica são dispostas 10 oligoquetas adultas/réplica/solo-teste e solo-controle. São utilizados béqueres de vidro de 400 g com massa seca de substrato de 200 g que ficam em temperatura: 20 - 22°C; fotoperíodo 16 h luz: 8 h escuro e semanalmente é feita a reposição de umidade com adição de água deionizada e de alimento (10 mg de esterco curtido). Após 30 dias as oligoquetas adultas são retiradas e os efeitos na mortalidade e na biomassa são medidos. Após 60 dias os casulos e juvenis são contabilizados. Comparasse os resultados obtidos nos solos-teste com os do solo controle. Para cada concentração, calculasse uma porcentagem de perda/aumento da biomassa dos adultos sobreviventes após quatro semanas e o número de juvenis produzidos após o outro período de quatro semanas.

Os resultados do ensaio são expressos por CL50, concentração letal mediana, que causa mortalidade em 50% dos organismos adultos testados, CENO, concentração de efeito não observado, maior concentração não significativamente diferente do controle e fecundidade, número médio  $\pm$  desvio padrão de juvenis nascidos/solo-teste e controle que permitem o cálculo da CE50, concentração efetiva mediana, que reduz a produção de juvenis a 50% comparada ao produzido no solo controle. O ensaio é considerado válido quando a taxa de produção de juvenis é pelo menos 30 por réplica de controle, o coeficiente de variação da reprodução no controle não exceda 30% e a porcentagem de mortalidade dos adultos observadas no controle seja  $\leq$  10%.

#### 4. Resultados e Discussão

Devido ao fechamento do Centro de Tecnologia Mineral em decorrência da Covid-19, não foi possível realizar ensaios nesse período, apenas a manutenção. Após a reabertura do Centro, foi feita a tentativa de montagem dos ensaios, entretanto, os organismos não se encontravam nos parâmetros ideais para a realização do mesmo. Em decorrência disso, não obtivemos resultados sobre o estudo a tempo da Jornada PCI.

#### 5. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha supervisora Sílvia Egler, pela atenciosa orientação; À M. Nascimento e A. L. C. Moraes pelas soluções fornecidas; Ao CETEM - Centro de Tecnologia Mineral pela estrutura fornecida e ao MCTIC – Ministério da Ciência Tecnologia, Inovação e Comunicação em conjunto com o CNPq pela bolsa concedida.

#### 6. Referências Bibliográficas

ANDRADE, R.H.P.D. Sumário Mineral - **Departamento Nacional de Produção Mineral**, Brasília, v. 34, p.123-124, dez. 2014.

BARRY, M. J.; MEEHAN, B. J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. **Chemosphere** v.41, p. 1669-1674, 2000.

COSTA, C.R. et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p.1820-1830, 2008.

EATON, D.L.; GILBERT, S.G. Principles of toxicology. In: Klaassen.C.D. et al. (Eds). **Toxicology- The basic Science of poison**. 7 ed. Kansas City, Kansas. Department of Pharmacology, Toxicology, and Therapeutics University of Kansas Medical Center, 2008, p.11-43.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: **Manual de métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro, RJ, 1997. 212p.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. In: **Sistema Brasileiro de Classificação de solos**. Brasília, DF, 2018.

ISO - International Organization for Standardization. **Soil quality — determination of the effects of pollutants on soil flora—Screaming test for emergence of lettuce seedlings (*Lactuca sativa* L.)**. ISO 17126. 2005. p. 13.

ISO - International Organization for Standardization. **Soil quality— effects of pollutants on earthworms – Part 2: Determination of effects on reproduction of *Eisenia fetida*/*Eisenia andrei***. ISO 11268-2. 2012. 23 p.

LAVANDEIRA, F. M. F. **Ensaio toxicológicos pré-clínicos na avaliação da segurança de novos fármacos**, 2014. 3p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Fernando Pessoa. Disponível em: < [https://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/4505/1/PPG\\_21439.pdf](https://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/4505/1/PPG_21439.pdf) > Acesso em: 26 out. 2021.

MECHI, A.; SANCHES, D. L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 24, n. 68, p. 209-220, 2010.

PASSAGLI, M. Toxicologia Forense – Teoria e Prática. **Millennium editora**. 5ª Edição, cap. 1, 2018.

PEREIRA, V.C. **Aspectos gerais sobre espécie *eisenia andrei* (minhoca vermelha) em ambiente controlado – observação**, 2018. Programa de Iniciação Científica - Universidade da Cidade de São Paulo – Unidic Ciências Biológicas, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP. Disponível em: < <http://conic-semesp.org.br/anais/files/2018/trabalho-1000000021.pdf> >. Acesso em: 26 out. 2021.

ROGOWSKA, J.; OLKOWSKA, E.; RATAJCZYK, W.; WOLSKA, L. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic Environments. **Environmental Toxicology and Chemistry** – Polônia. Vol. 37, nº 6, pag. 1523-1534, 2018.

SILVA, J.P.S. Impactos ambientais causados por mineração. v.8, p.1-13. Brasília: **Revista Espaço da Sophia**, 2007.

SOUSA, T. P. et al., Produção de alface (*Lactuca sativa* L.), em função de diferentes concentrações e tipos de biofertilizantes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v 9., p. 168 - 172, 2014.

TRUHAUT, R. Ecotoxicology: Objectives, principles and perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 1, p. 151-173, 1977.