



Estudos sobre a modulação da toxicidade do piriproxifeno, lambda cialotrina e corante disperse red 13 pelo óxido de grafeno para *Daphnia similis*.

Bruna T. dos Santos*, Thatiely N. Magalhães de Paula, Josiane Vendemiatti e Patricia Prediger.

1 Introdução

Os nanomateriais projetados (ENMs) [1] são de grande interesse em diversas áreas incluindo biomedicina, eletrônica, produção de energia, agricultura, purificação de águas, bem como na proteção ambiental [2,3].

Quando liberados no ambiente aquático, os ENMs apresentam risco para os ecossistemas aquáticos [4,5]. Em virtude de sua alta área superficial e alta capacidade adsorptiva os ENMs podem interagir com outros contaminantes, atuando na estabilização, no transporte e dessorção destes compostos [6]. Os ENMs podem alterar a biodisponibilidade de co-contaminantes, modificando certas propriedades e modulando sua toxicidade.

Os efeitos tóxicos da co-exposição de ENMs e outros contaminantes para diversos organismos podem ser classificados como sinérgicos, antagônicos e aditivos [7]. Cavalos de tróia, via relevante para a toxicidade de nanomateriais, é um mecanismo no qual as partículas servem como vetores para transportar produtos químicos em células e/ou organismos. Esse efeito altera a biodisponibilidade e/ou certas propriedades influenciadas por diferentes condições ambientais, concentrações relativas e composição de misturas [8]. Entre os ENMs encontrados podemos citar o óxido de grafeno (GO), uma forma oxidada de grafeno, a qual possui grupos funcionais que o tornam hidrofílico [9]. O presente trabalho estudou a modulação da toxicidade dos pesticidas piriproxifeno (PIR) e lambda cialotrina (LCT) e o corante disperse red 13 pelo GO.

2 Objetivo

Estudar os efeitos e os mecanismos envolvidos na modulação da toxicidade do piriproxifeno, lambda cialotrina e corante disperse red 13 pelo óxido de grafeno para os microorganismos *Daphnia similis*.

3 Resultados e discussões

A princípio determinou-se uma concentração segura, a qual não provoca a mortalidade das *D. similis*, de 100 mg.L⁻¹. Em seguida foi possível realizar os testes com os poluentes, nas Figura 1 e Figura 2 encontram-se os resultados obtidos com o PIR e a LCT.

Figura 1. Resultado dos testes de toxicidade aguda para *D. similis* com PIR e PIR + GO

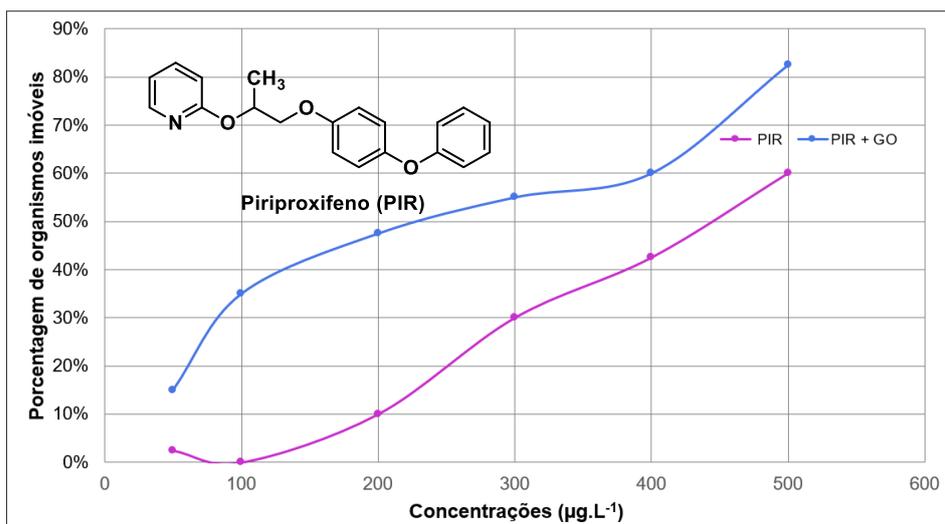
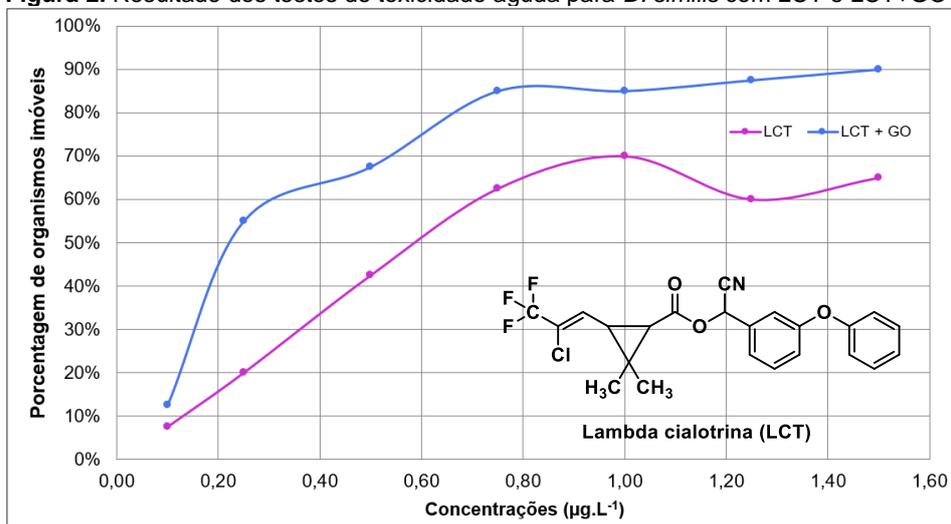


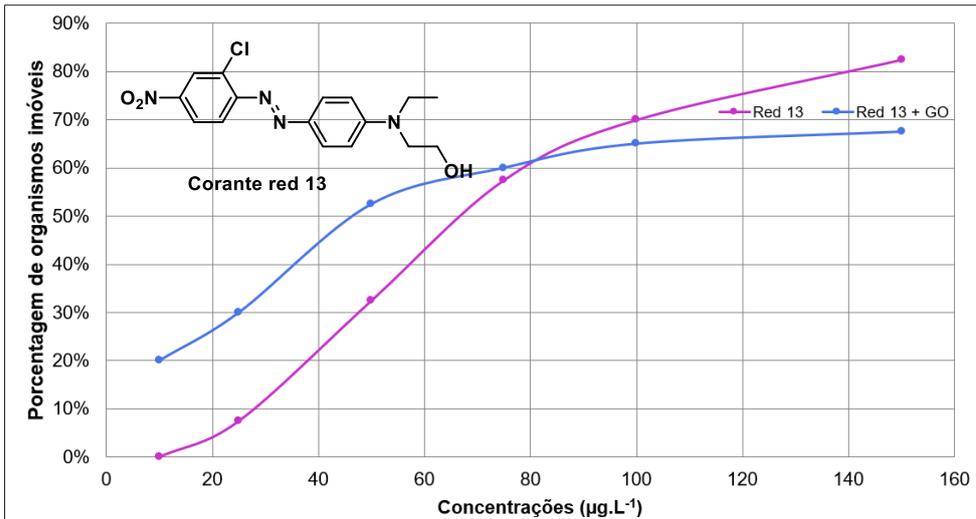
Figura 2. Resultado dos testes de toxicidade aguda para *D. similis* com LCT e LCT+GO



A partir dos gráficos é possível observar o aumento da toxicidade no meio aquático do PIR e do LCT quando estão associados ao GO, ocasionando uma queda no CE₅₀ de ambos os compostos. Uma possível explicação para o ocorrido seria que o GO adsorveu os pesticidas em sua superfície, já que este material tem se mostrado altamente eficiente na adsorção de poluentes [10]. Acredita-se que a *D. similis* tenha ingerido o GO carregado com os poluentes e este tenha sido alocado no trato digestório do microcrustáceo, podendo ser liberado os pesticidas em uma concentração maior dessa forma causando a morte do organismo (mecanismo Caval de Tróia). Outra possibilidade, é a do GO ficar aderido à carapaça da *D. similis* impedindo sua mobilidade.

Em contrapartida os testes feitos com o Red 13 não indicaram alterações significativas na toxicidade da substância quando associada ao GO, logo as alterações no CE₅₀ são desprezíveis. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos com o Red 13.

Figura 3. Resultado dos testes de toxicidade aguda para *D. similis* com Red 13 e Red 13+GO.



Além dos testes de toxicidade aguda foram realizados testes de potencial zeta, para compreendermos a carga das soluções dos pesticidas puros e na presença do GO. Estes resultados podem dar indicativos do tipo de interações que podem ocorrer entre o GO e os poluentes. Os resultados obtidos nas soluções de PIR e LCT são apresentados nas Figura 4 e Figura 5 abaixo.

Figura 4. Resultado do potencial zeta das soluções contendo PIR.

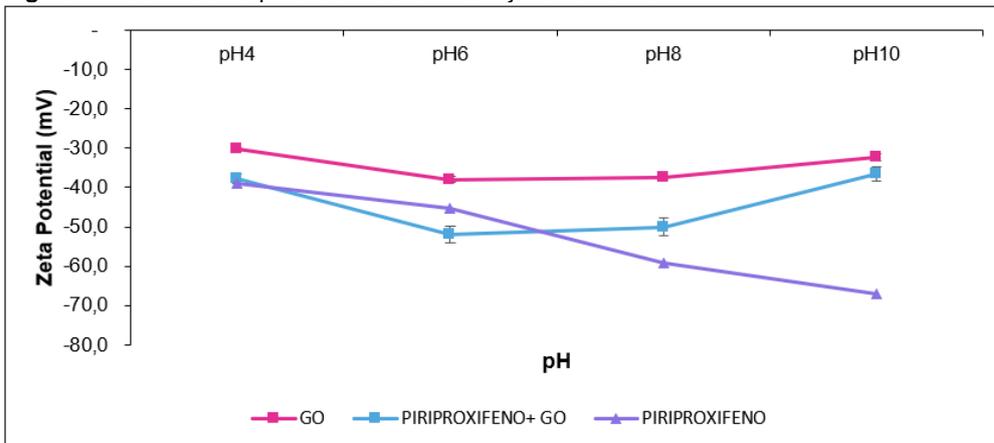
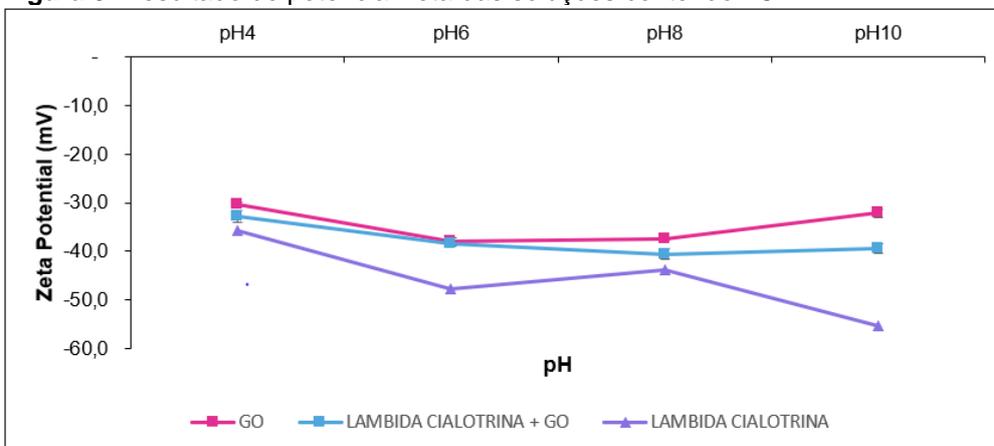


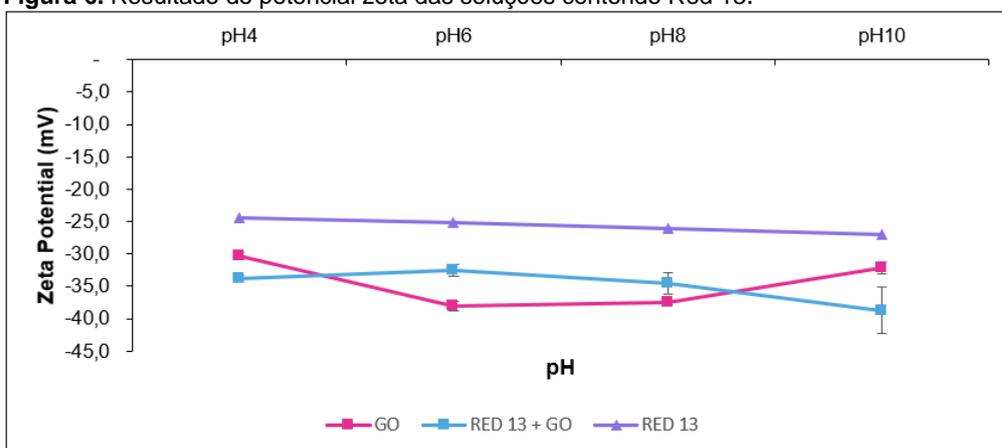
Figura 5. Resultado do potencial zeta das soluções contendo LCT.



Em toda faixa de pH analisada, tanto o PIR como a LCT apresentaram potencial zeta negativo indicando elevados potenciais eletronegativos mesmo em condições ácidas. Ao se observar o resultado para o GO é possível perceber que ele também possui um potencial zeta altamente negativo e por esse motivo, é possível concluir que os compostos sofreram repulsão eletrostática e, portanto, não sofreram uma adsorção tão eficientemente via interações eletrostáticas. Esta hipótese é confirmada ao se observar os resultados de PIR+GO e LCT+GO, os quais possuem elevados potenciais zeta e geralmente são localizados em valores intermediários aos potenciais das substâncias sozinhas.

Quanto ao potencial zeta do corante Red 13, a presença do corante diminuiu levemente o potencial zeta do GO, entretanto, a repulsão eletrostática entre o red 13 e o GO é menor do que a verificada para o GO e os pesticidas. O resultado é apresentado na Figura 6.

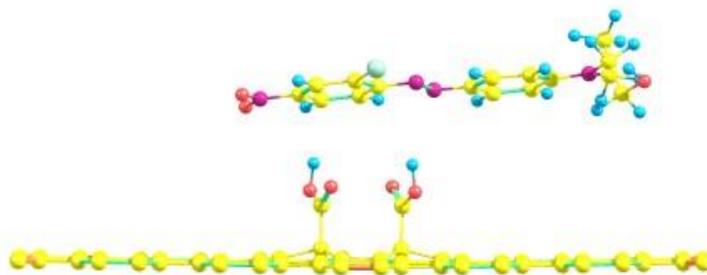
Figura 6. Resultado do potencial zeta das soluções contendo Red 13.



Como complementação às análises de potencial zeta, vem sendo feita a simulação de possíveis interações entre os poluentes e o GO, uma vez que as simulações indicam outras possíveis interações além das baseadas em eletrostática, tais como hidrofóbica e π -stacking.

Esta parte do trabalho tem como colaboradora a profa. Dra. Ivana Zanella do Centro Universitário Franciscano de Santa Maria, RS. A pesquisadora iniciou as simulações das interações entre o corante red 13 e o GO e os estudos ainda estão em andamento. A pesquisa simula a estrutura do grafeno (somente baseada em carbono sp^2), o grafeno com um e com dois grupos hidroxilas; com um e com dois grupos carboxilas; com um e com dois grupos epóxi. Nestas simulações são avaliados modos de aproximação da molécula de red 13 e analisam-se as energias e distâncias envolvidas, simulando uma adsorção. Até o momento, a aproximação que mais mostrou ganho de energia para o sistema é apresentada na Figura 7 onde ocorre a interação do GO-2COOH com o red 13 via ligação de hidrogênio/anel aromático. Neste tipo de interação o anel aromático atua como aceptor de ligação de hidrogênio da carboxila [11].

Figura 7. Simulação das interações entre o grafeno contendo dois grupos carboxilas e o red 13.



4 Conclusões e perspectivas

Os testes mostraram resultados significantes, nos quais os CE_{50} do PIR e da LCT diminuíram. Essa redução indicou um aumento na toxicidade do meio aquático e dessa forma levantou-se a hipótese de que o GO adsorveu os pesticidas e as *D. similis* teriam ingerido tal composto sofrendo o chamado Efeito Cavalo de Tróia. Pode-se perceber que as interações eletrostáticas entre o GO e o PIR e a LCT estão baseadas em repulsão. Além das interações eletrostáticas, a adsorção pode estar baseada em interações do tipo π -stacking, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, entre outras. As simulações das interações entre o GO e os poluentes servirão de base para nos indicar se há adsorção dos poluentes no GO ou não.

5 Referências bibliográficas

- [1] Y. Liu, Y. Nie, J. Wang, J. Wang, X. Wang, S. Chen, G. Zhao, L. Wu, A. Xu, Mechanisms involved in the impact of engineered nanomaterials on the joint toxicity with environmental pollutants, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 162 (2018) 92–102. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.06.079.
- [2] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1345–1360. doi:10.1002/adma.200501612.
- [3] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science* (80-.). 339 (2013) 535–539. doi:10.1126/science.1222453.
- [4] K. Aschberger, C. Micheletti, B. Sokull-Klüttgen, F.M. Christensen, Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health — Lessons learned from four case studies, *Environ. Int.* 37 (2011) 1143–1156. doi:10.1016/j.envint.2011.02.005.
- [5] K. Pakarinen, E.J. Petersen, L. Alvila, G.C. Waissi-Leinonen, J. Akkanen, M.T. Leppänen, J.V.K. Kukkonen, A screening study on the fate of fullerenes (nC 60) and their toxic implications in natural freshwaters, *Environ. Toxicol. Chem.* 32 (2013) 1224–1232. doi:10.1002/etc.2175.
- [6] M. Farré, J. Sanchís, D. Barceló, Adsorption and Desorption Properties of Carbon Nanomaterials, the Potential for Water Treatments and Associated Risks, in: *Nanotechnologies Environ. Remediat.*, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 137–182. doi:10.1007/978-3-319-53162-5_5.
- [7] R. Deng, D. Lin, L. Zhu, S. Majumdar, J.C. White, J.L. Gardea-Torresdey, B. Xing, Nanoparticle interactions with co-existing contaminants: joint toxicity, bioaccumulation and risk, *Nanotoxicology.* 11 (2017) 591–612. doi:10.1080/17435390.2017.1343404.
- [8] G. Lofrano, G. Libralato, J. Brown, *Nanotechnologies for Environmental Remediation*, 2017. doi:10.1007/978-3-319-53162-5.
- [9] M. Shams, L.M. Guiney, L. Huang, M. Ramesh, X. Yang, M.C. Hersam, I. Chowdhury, Influence of functional groups on the degradation of graphene oxide nanomaterials, *Environ. Sci. Nano.* 6 (2019) 2203–2214. doi:10.1039/c9en00355j.
- [10] P. Prediger, T. Cheminski, T. De Figueiredo, W. Bardelin, L. Sabino, C. Siqueira, F. Picone, R.L. Oliveira, C. Roque, D. Correia, Journal of Environmental Chemical Engineering Graphene oxide nanomaterials for the removal of non-ionic surfactant from water, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 1536–1545. doi:10.1016/j.jece.2018.01.072.
- [11] A.-R. Nekoei, M. Vatanparast, π -Hydrogen bonding and aromaticity: a systematic interplay study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 623–630. doi:10.1039/C8CP07003B.