

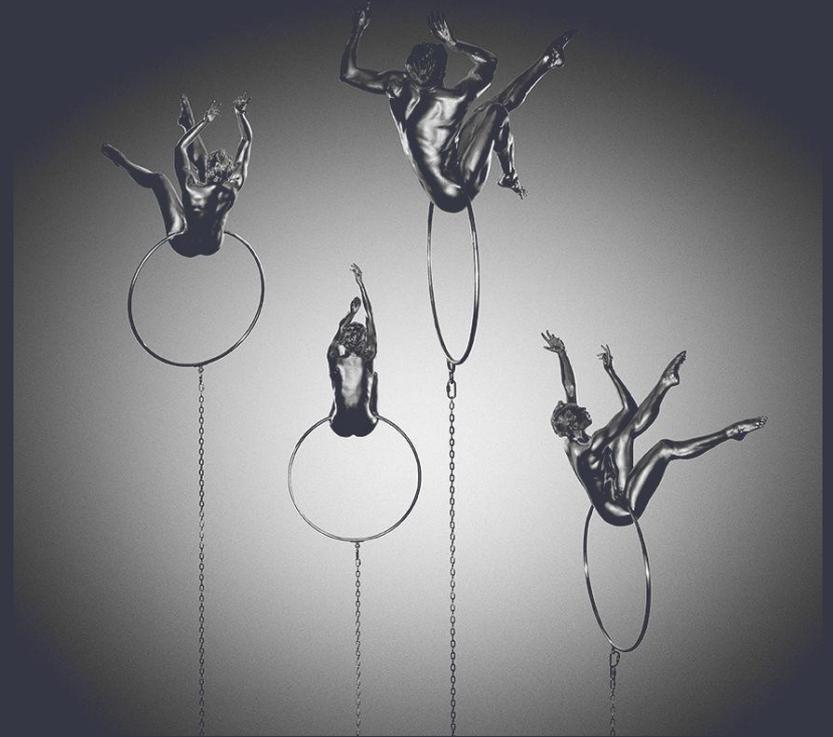
# PRATA

---

TOXICIDADE E BIOACUMULAÇÃO

# Sumário

1. Introdução
2. Toxicidade e especiação
3. Bioacumulação
4. Estudo de caso
5. Referências



# Introdução

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actínídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

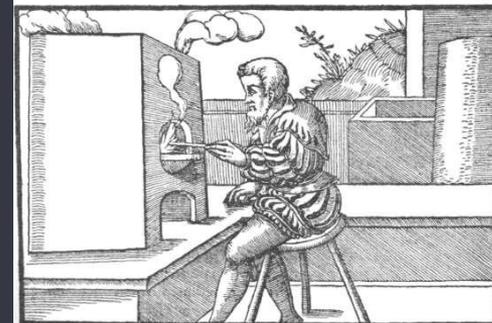
- \* **Prata:** 47 prótons. Dois isótopos relativamente abundantes:  $^{107}\text{Ag}$  (51,8%) e  $^{109}\text{Ag}$  (48,1%)
- \* Configuração  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$
- \* Extremamente **maleável** (escala Mohs: 2,5 - similar à unha)
- \* Condutividade **térmica** e **elétrica** são elevadas (elétron  $5s^1$  livre): melhor condutor!

# Prata na história da humanidade

- \* Usada desde a **pré-história**;
- \* Suas características (maleável, brilhante, resistente à corrosão e raridade) tornaram a prata ideal para **ornamentação** e cunhagem de **moedas**;
- \* Processo de **copelação** permitiu sua separação de outros elementos;
- \* **Império Romano**: grandes quantidades de prata (moedas);
- \* Descobrimto da **América**: Bolívia, México e Peru representam 85% da produção mundial (1500-1800)



ROUND ASSAY FURNACE.



RECTANGULAR ASSAY FURNACE.

# Uso terapêutico da prata

- \* Usada desde a antiguidade para preservar comidas e bebidas
- \* A partir de 1700, seus efeitos antibacterianos começaram a ser explorados
- \* Hoje em dia, **nanopartículas de prata** começam a ser usadas em diversas aplicações



# Importância econômica

TABLE 1 - WORLD SILVER SUPPLY AND DEMAND

(million ounces)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
<b>Demand</b>										
Jewelry	182.3	177.6	176.9	190.0	191.5	187.4	221.8	227.9	228.3	207.0
Coins & Bars	61.6	196.6	92.9	147.7	208.4	159.2	240.6	234.0	290.7	206.8
Silverware	60.2	58.4	53.2	51.6	47.2	43.7	58.8	60.7	62.9	52.1
Industrial Fabrication	646.0	641.8	528.2	633.8	661.4	600.0	604.5	595.7	569.6	561.9
...of which Electrical & Electronics	262.5	271.7	227.4	301.2	290.8	266.7	266.0	263.4	245.9	233.6
...of which Brazing Alloys & Solders	58.6	61.8	53.8	61.2	63.2	61.1	63.7	66.7	61.5	55.4
...of which Photography	117.0	98.2	76.4	67.5	61.2	54.2	50.5	48.5	46.6	45.2
...of which Photovoltaic*	-	-	-	-	75.8	58.2	55.9	51.8	57.2	76.6
...of which Ethylene Oxide	7.9	7.4	4.8	8.7	6.2	4.7	7.7	5.0	10.2	10.2
...of which Other Industrial*	200.0	202.7	165.8	195.2	164.1	155.0	160.8	160.5	148.4	141.0
Physical Demand	950.2	1,074.5	851.1	1,023.1	1,108.5	990.2	1,125.8	1,118.3	1,151.5	1,027.8

\* **Células solares:** ótimo condutor para maximizar eficiência da célula. Previsto aumento enorme na demanda

\* **Fotografia:**  $\text{AgNO}_3$  para filmes fotográficos. Pico em 1999 (25% do uso total), foi caindo ao longo dos anos (9% em 2013)

\* **Óxido de etileno:** prata é um catalisador essencial para oxidação do  $\text{C}_2\text{H}_4$  a  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

# Ocorrência na Terra

- \* **Abundância na crosta:** 0,07ppm
- \* **Minérios:** argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), cerargirita ( $\text{AgCl}$ ) e galena ( $\text{PbS}$ )



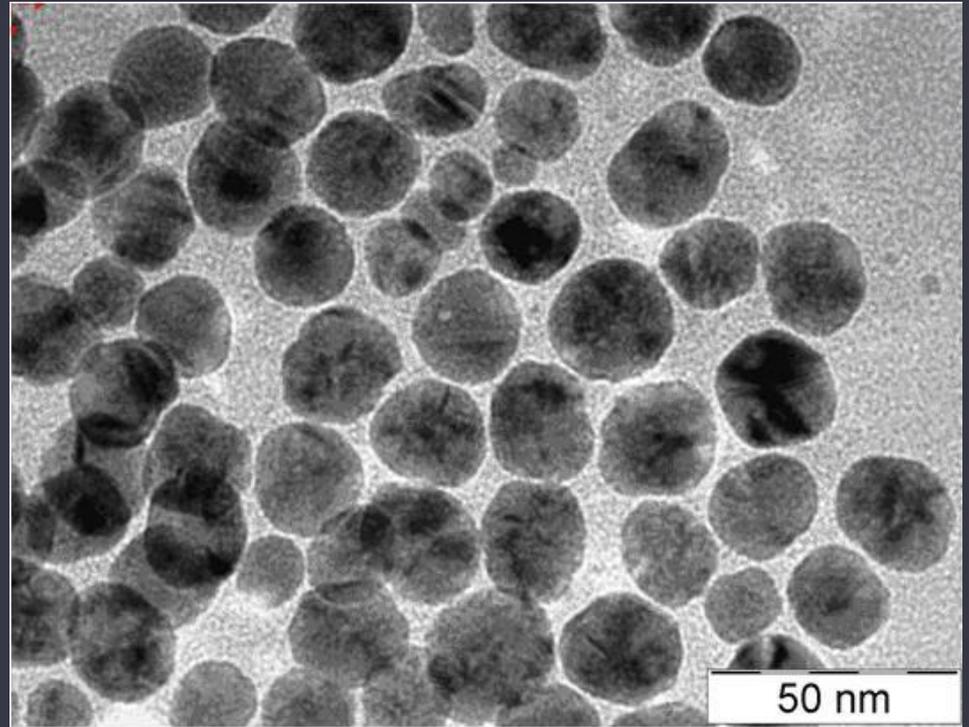
TOP 20 SILVER PRODUCING COUNTRIES

Rank		Country	Output (Moz)	
2015	2016		2015	2016
1	1	Mexico	192.0	186.2
2	2	Peru	138.0	147.7
3	3	China	110.0	112.4
6	4	Chile	48.6	48.1
4	5	Russia	50.8	46.6
5	6	Australia	49.0	43.6
7	7	Bolivia	42.0	43.5
8	8	Poland	41.5	38.5
9	9	United States	35.0	35.4
10	10	Argentina	34.7	30.0
11	11	Guatemala	27.5	26.9
12	12	Kazakhstan	17.3	17.8
13	13	Sweden	15.9	16.4
15	14	India	12.0	14.0
14	15	Canada	12.2	13.0
16	16	Indonesia	10.0	11.2
17	17	Morocco	9.6	10.1
18	18	Turkey	5.5	5.6
20	19	Armenia	4.0	4.6
21	20	Iran	3.3	3.6
<b>Rest of the World</b>			<b>31.9</b>	<b>30.5</b>
<b>World Total</b>			<b>890.8</b>	<b>885.8</b>

Source: GFMS, Thomson Reuters

# Impactos ambientais

- \* **Produção:** 20% da prata extraída de minérios principais retorna para a litosfera na forma de **rejeitos** de mineração. **Material particulado** (1g para cada kg de minério processado).



# Prata iônica X Nanoparticulada

## 3. Lethal doses of silver

Tamimi et al. (1998) investigated an anti-smoking mouthwash containing silver nitrate as the active ingredient. In rats, the LD<sub>50</sub> was found to be 280 mg of silver/kg of bw following oral administration. In rabbits, the LD<sub>50</sub> was found to be 800 mg of silver/kg of bw/day. Walker also detected silver nitrate at concentrations of 24 mM (corresponding to 308 mg of silver/kg of bw<sup>2</sup>) in the drinking water to induce death over the course of a few days (Walker, 1971). Orally administered nanoparticulate silver was not toxic to guinea pigs at acute doses of up to 5000 mg/kg of bw/day (Manee-wattanapinyo et al., 2011).

# Prata iônica X Nanoparticulada

## 4. Conclusion

Silver NPs has proved to be further more suitable antibacterial agent than the substances on the bases of ionic silver especially because of its significantly lower toxicity. The silver NPs, comparably with ionic silver, suppress bacterial and yeast growth at comparable concentrations equal to approx. 1 mg/L - 3 mg/L. Nevertheless, in the case of ionic silver these concentrations are also toxic against eukaryotic organisms including human cells. On contrary silver NPs effectively suppress bacterial and yeast growth at these concentrations that are not toxic to the tested human fibroblasts and also against *P. caudatum*, *D. melanogaster* or *Monoraphidium* sp. Based on these findings, the silver NPs do not represent any risk for human beings, when used in medical applications and commercially available products, but only under the condition that the silver concentration is retained at units of mg/L, which is sufficient for the suppression of bacterial and yeast growth.

# Impactos ambientais

## Assessing the Environmental Impact of Silver Nanoparticles: An Interview with Ben Colman



Dr. Ben Colman  
**THOUGHT LEADERS** SERIES

...insight from the world's leading nanotechnology experts

*In this Thought Leader interview, Dr. Ben Colman from Duke University's Center for the Environmental Implications of Nanotechnology (CEINT) talks to AZoNano about his work assessing the long-term impact of low-level concentration of silver nanoparticles.*

# Impactos ambientais

**WS: What did the results show? Did the results differ from your expectations?**

**BC:** Based on our previous lab experiments using similar concentrations of silver nanoparticles, we did not expect nanosilver to have any measureable effect on microbes or plants. However, we found that in our mesocosms nanosilver impacted both microbes and plants.

In the first week of the experiment, microbes showed an increase in the production of nitrous oxide, which is both an important greenhouse gas, and currently the most important stratospheric ozone depleting substance. We also saw a decrease in microbial biomass and activity in surface soil at the end of the experiment, which we expect could slow decomposition given the central role of microbes in this process.

Several plant species were able to take up silver to concentrations at or above those in soil, which is concerning since this silver has the potential to be transferred to animals that feed on or are fed these plants. We also documented a large decrease in biomass in one species of plant in response to nanosilver, suggesting that nanosilver has the potential to alter community composition.

# Impactos ambientais

**WS:** Why was nanosilver chosen as the focus of the study, over other nanomaterials which are being released into the environment?

**BC:** Silver is known to be toxic to a wide range of organisms, and was used as an antimicrobial agent for thousands of years before we knew microbes existed.

Since it is much less toxic to humans than dissolved silver, nanosilver has been increasingly used as an antimicrobial in a large range of consumer products such as socks and other clothing, supplements, and skin care products.

Since many of these products lose their nanosilver over time, it has a high potential for getting into the environment. All of these factors made nanosilver a logical choice for this study.

# Toxicidade

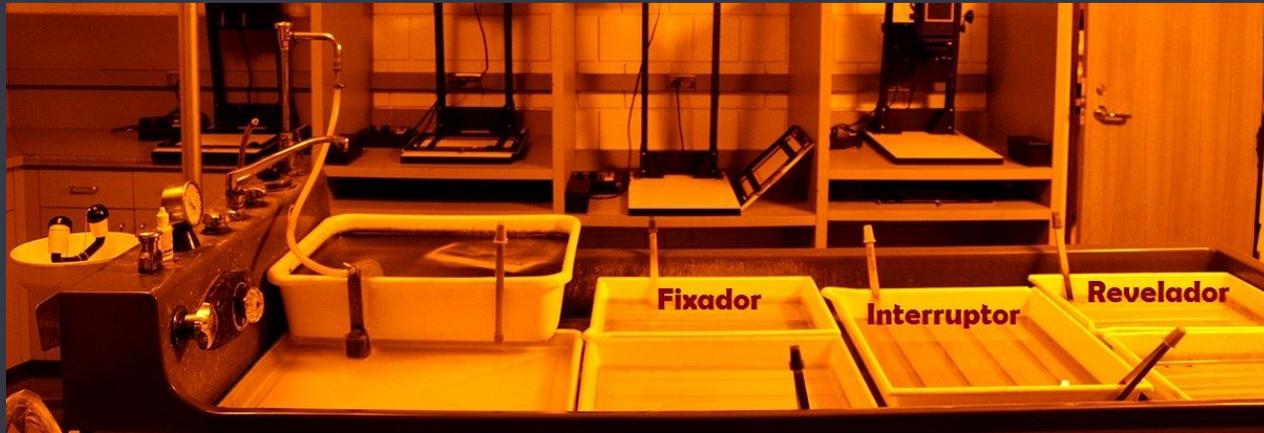
- \* Está associado à classe de mais elevada toxicidade (metais pesados)
  - ◆ Íon prata é um dos metais pesados mais tóxicos precedido apenas pelo Hg
- \* 2500 ton/ano (resíduos e emissões)
- \* Principais formas:  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$



# Indústria Fotográfica

Responsável pelo salto de estudos a respeito da toxicidade da prata (anos 80)

Emulsão fotográfica (baseada em haletos de prata) é sensibilizada pela luz e, ao ser reduzida a  $\text{Ag}^0$ , forma imagens no filme



# Pesquisas Experimentais

- \*  $\text{AgNO}_3$  é o composto de prata mais tóxico
  - ◆ Tiosulfato de prata é cerca de 15000x menos tóxico
- \* Toxicidade mais relacionada à **espécie** do que à **concentração**
- \* Em sistemas complexos, os íons  $\text{Ag}^+$  geram menor preocupação → possibilidades de interação (imobilização)
  - ◆ Em água fresca, por exemplo, a toxicidade da prata depende das propriedades do sedimento (quantidade de limo e argila), do pH, da matéria orgânica dissolvida e da capacidade de troca de cátions do meio

# Bioacumulação

- \* Processo genérico pelo qual substâncias (ou compostos químicos) são absorvidas pelos organismos.
  - ◆ Direta (meio ambiente - solo, sedimentos, água)
  - ◆ Indireta (ingestão de alimentos)
- \* Nem nos organismos mais desenvolvidos, há regulação metabólica de metais não-essenciais (como a prata)

# Biomagnificação

- \* Também conhecida como magnificação trófica
- \* Acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da cadeia alimentar



# Bioacumulação

Bioconcentração: absorção de substâncias pelos organismos em concentrações mais elevadas do que as do ambiente

Biomagnificação: processo em que contaminantes se tornam mais concentrados em níveis tróficos mais elevados

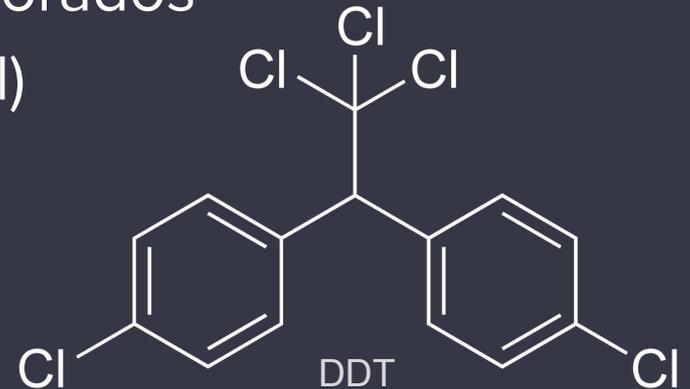


## Bioacumulação

aumento da concentração de uma substância tóxica dentro de um organismo.

# Substâncias bioacumuláveis

- \* Lipossolúveis
- \* Não-biodegradáveis ou não-metabolizadas
  - ◆ Taxa de absorção maior que a taxa de excreção
- \* Compostos cíclicos, aromáticos e clorados com moléculas grandes (>200g/mol)
- \* Exemplo: DDT, PCBs e dioxinas



# FISPQ – NITRATO DE PRATA

1.000 mg/kg de peso corporal (uma absorção única através da pele e dos tecidos profundos, em consequência do depósito de albuminato de prata insolúvel). A absorção pelo organismo leva à formação de metemoglobina que em concentração suficiente provoca cianose. O início pode demorar de 2 a 4 horas ou mais.

## Informação adicional

RTECS: VW4725000

## 12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

### Toxicidade

Toxicidade em peixes mortalidade NOEC - *Oncorhynchus mykiss* (truta arco-íris) - 0,108 mg/l - 96,0 h

mortalidade LOEC - *Oncorhynchus mykiss* (truta arco-íris) - > 0,007 mg/l - 7,0 d

CL50 - *Oncorhynchus mykiss* (truta arco-íris) - 0,006 mg/l - 96,0 h

Toxicidade em dáfnias e outros invertebrados aquáticos. CE50 - *Daphnia magna* - 0,0006 mg/l - 48 h

### Persistência e degradabilidade

#### Potencial de bioacumulação

Bioacumulação *Lepomis macrochirus* - 60 d  
Factor de bioconcentração (BCF): 120

Mobilidade no solo  
dados não disponíveis

Avaliação PBT e mPmB  
dados não disponíveis

### Outros efeitos adversos

Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

## 13. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

### Produto

Observar todos os regulamentos ambientais federais, estaduais e locais. Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar esse material. Dissolver ou misturar o material com um solvente combustível e queimar em incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases.

# FISPQ – CLORETO DE PRATA

número do artigo: 5302

## SECÇÃO 12: Informação ecológica

### 12.1 Toxicidade

Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

#### Toxicidade em meio aquático (aguda)

Muito tóxico para os organismos aquáticos.

Parâmetro de perigo	Valor	Espécies	Fonte	Tempo de exposição
LC50	0,22 <sup>µg/l</sup>	invertebrado aquático	ECHA	48 h

#### Toxicidade em meio aquático (crónica)

Pode causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Parâmetro de perigo	Valor	Espécies	Fonte	Tempo de exposição
EC50	0,8 <sup>µg/l</sup>	invertebrado aquático	ECHA	7 d
NOEC	0,31 <sup>µg/l</sup>	invertebrado aquático	ECHA	20 d
crescimento (CbEx) 10%	0,44 <sup>µg/l</sup>	peixe	ECHA	32 d

### 12.2 Processo de degradabilidade

Os métodos para determinação da degradabilidade biológica não são aplicáveis a substâncias inorgânicas.

### 12.3 Potencial de bioacumulação

BCF 70 (ECHA)

### 12.4 Mobilidade no solo

Não estão disponíveis dados.

### 12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB

Não estão disponíveis dados.

### 12.6 Outros efeitos adversos

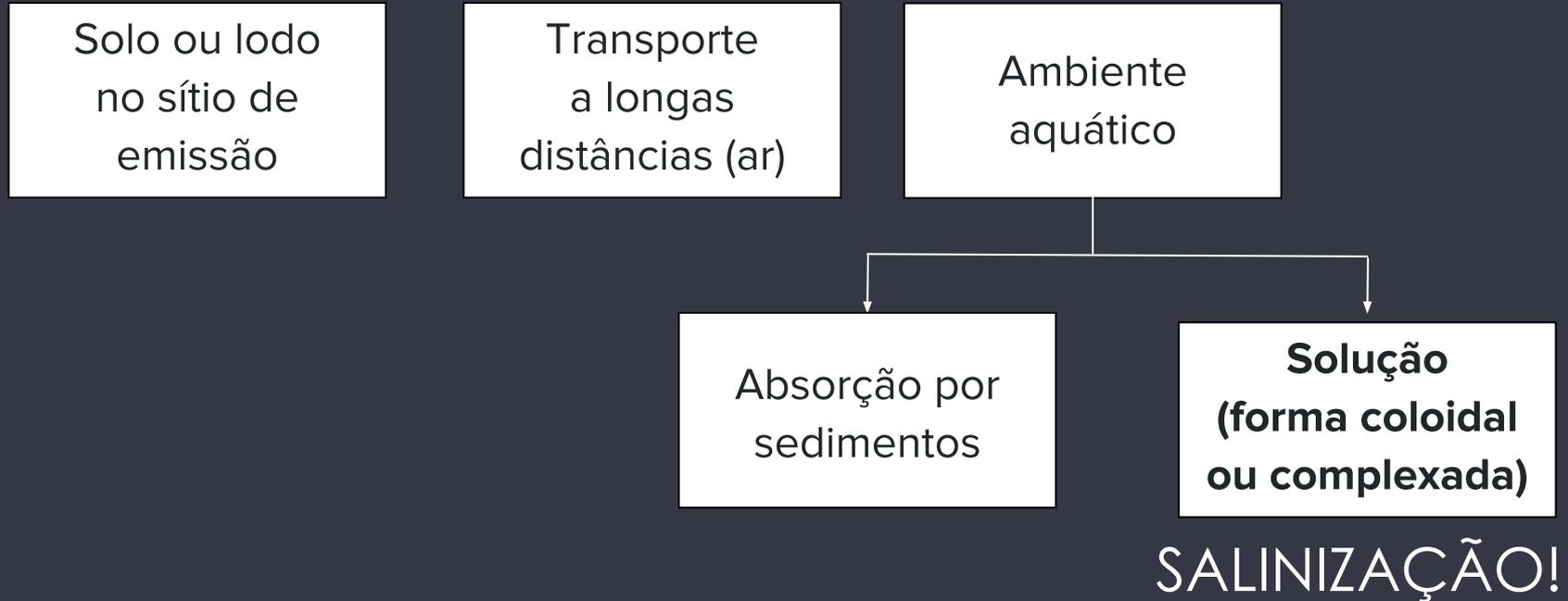
Não estão disponíveis dados.

## SECÇÃO 13: Considerações relativas à eliminação

### 13.1 Métodos de tratamento de resíduos

Este produto e o seu recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos. Eliminar o conteú-

# Distribuição e Destino de Resíduos





# Bioacumulação de Ag em ambientes marinhos

- \* Se acumula principalmente em sedimentos, com concentrações 200x maior que o background
- \* Adsorvido pela superfície da célula: animais com razão *área superficial / volume* alta absorvem mais (plânctons e algas), começando o processo de biomagnificação
- \* Até o momento, não há evidências substanciais de biomagnificação da prata em organismos aquáticos

# Interação com Organismos Aquáticos

1. Presença do metal no meio em que se encontra o organismo
2. Interação com as membranas externas do organismo
3. Distribuição do metal no organismo (com efeito biológico)
  - \* Plantas terrestres: Raízes ou folhas
  - \* Animais terrestres: Ingestão ou contato (organismo e microbiota intestinal)
  - \* Organismos aquáticos: difusão passiva, **transporte ativo** e adsorção
    - ◆ Peixes de água fresca e anfíbios são muito sensíveis a  $\text{Ag}^+$
    - ◆ LC50s entre 2,5 e 10  $\mu\text{g/L}$

# Sistemas Salinos



- \* Efeito inicial: queda na absorção de prata
- \* Após 4 dias:  
absorção  $\propto$  [AgCl]



**NÃO TEM CARGA!**

# Estudo de caso

**ENVIRONMENTAL**  
Science & Technology

ARTICLE

[pubs.acs.org/est](https://pubs.acs.org/est)

## Silver Bioaccumulation Dynamics in a Freshwater Invertebrate after Aqueous and Dietary Exposures to Nanosized and Ionic Ag

Marie-Noëlle Croteau,<sup>†,\*</sup> Superb K. Misra,<sup>‡</sup> Samuel N. Luoma,<sup>†,‡</sup> and Eugenia Valsami-Jones<sup>‡</sup>

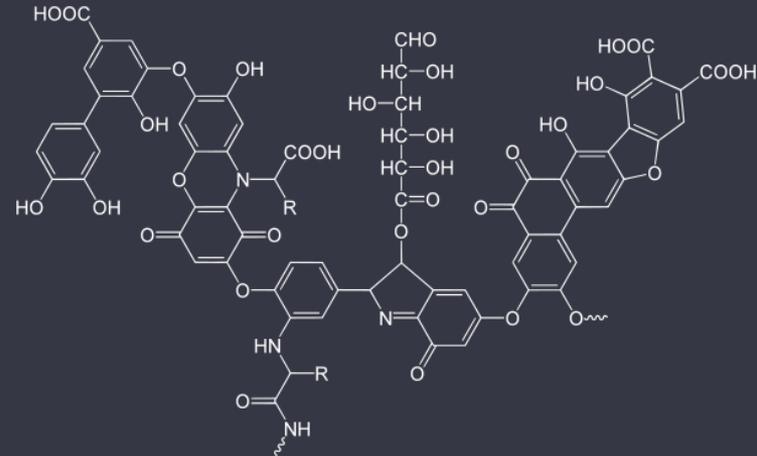
<sup>†</sup>U.S. Geological Survey, 345 Middlefield Road Menlo Park, California 94025, United States

<sup>‡</sup>Department of Mineralogy, Natural History Museum, Cromwell Road, London, SW7 5BD, United Kingdom

*Environmental Science & Technology (ACS), 2011*

# Estudo de caso

- \* Estudo comparativo de toxicidade e bioacumulação de  $\text{Ag}^+$ , AH-AgNP (13 nm) e Cit-AgNP (17 nm) em *Lymnaea stagnalis*
- \* Uso de AgNP vem crescendo com aplicações antibactericidas e antimicrobianas, por exemplo.



# Estudo de caso

## ❖ Metodologia

$$[M]_{\text{organism}} = k_{uw} \times [M]_{\text{water}} + k_{uf} \times [M]_{\text{food}} - k_e \times [M]_{\text{organism}} - k_g \times [M]_{\text{organism}}$$

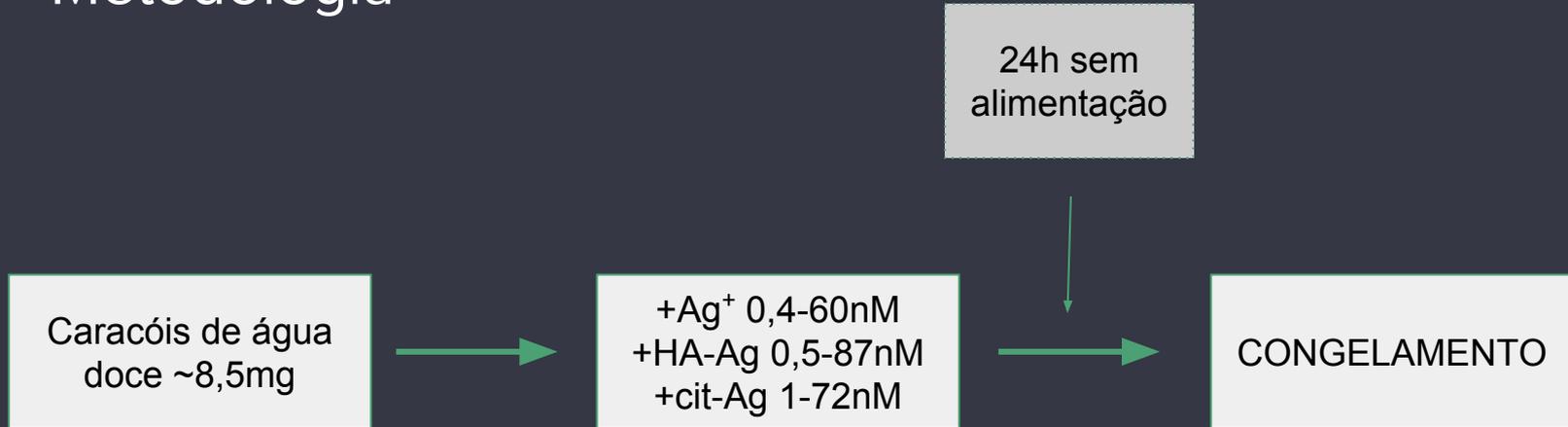
**Metal Concentration**

$$\text{Influx}_{\text{organism}} = \frac{B}{K_{\text{metal}}^{\text{max}} + [M]_{\text{exposure}}}$$

**Metal Influx**

# Estudo de caso

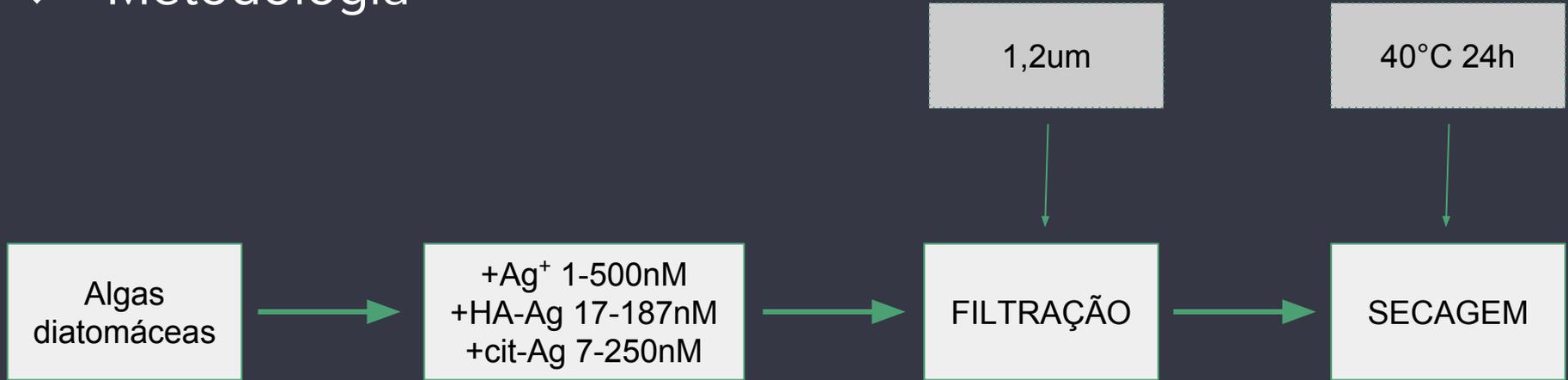
## ❖ Metodologia



$k_{uw}$

# Estudo de caso

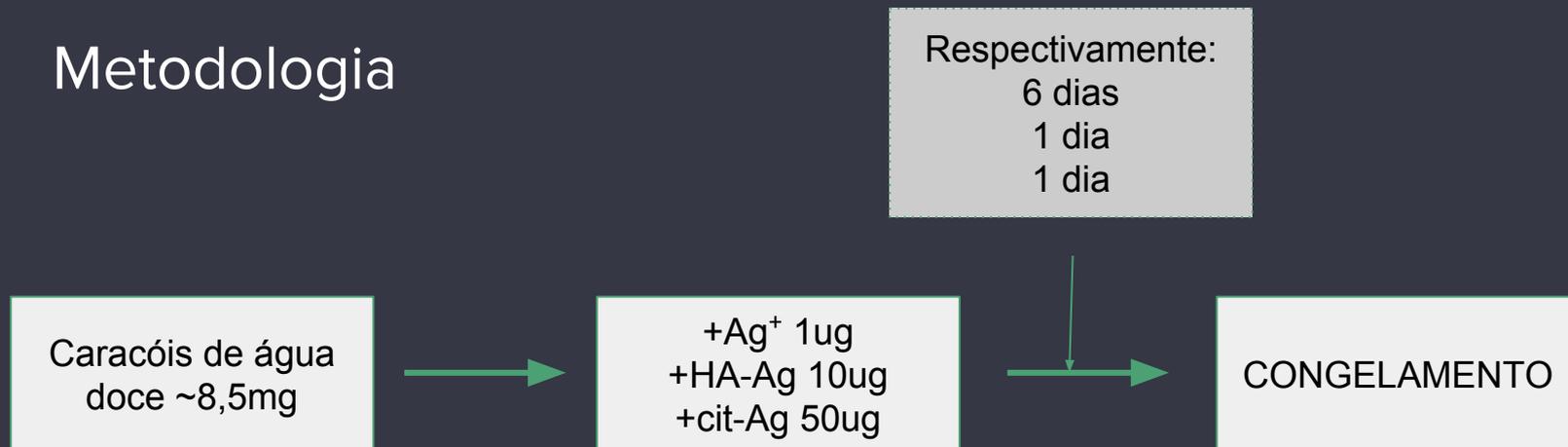
## ❖ Metodologia



$k_{uf}$

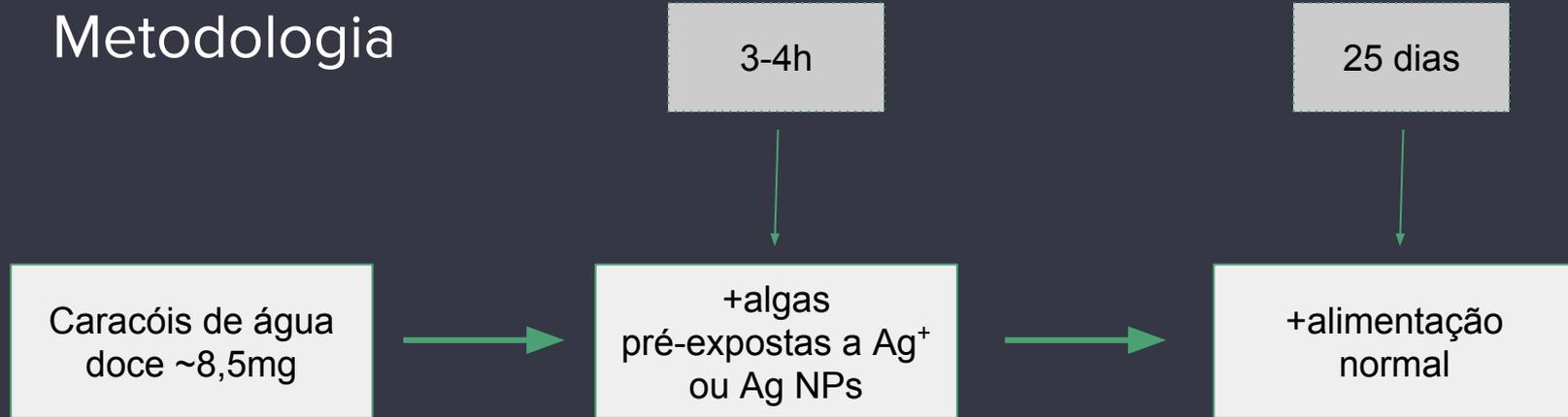
# Estudo de caso

## ❖ Metodologia



# Estudo de caso

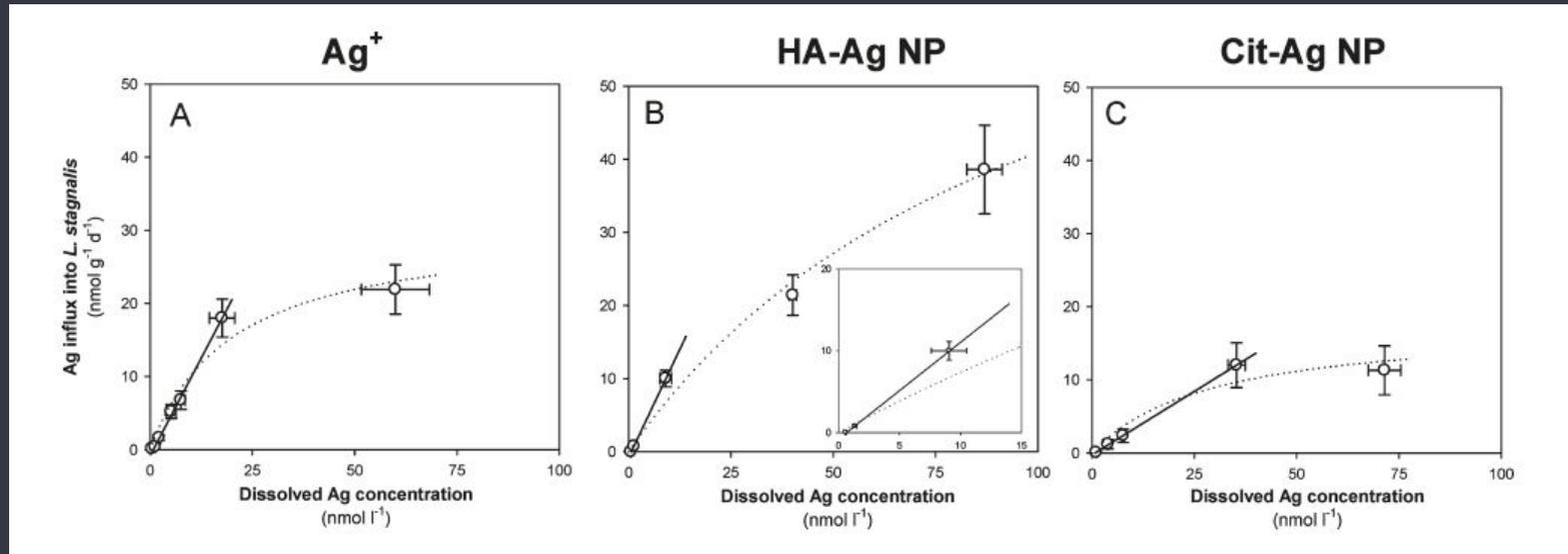
## ❖ Metodologia



$k_{eb}$

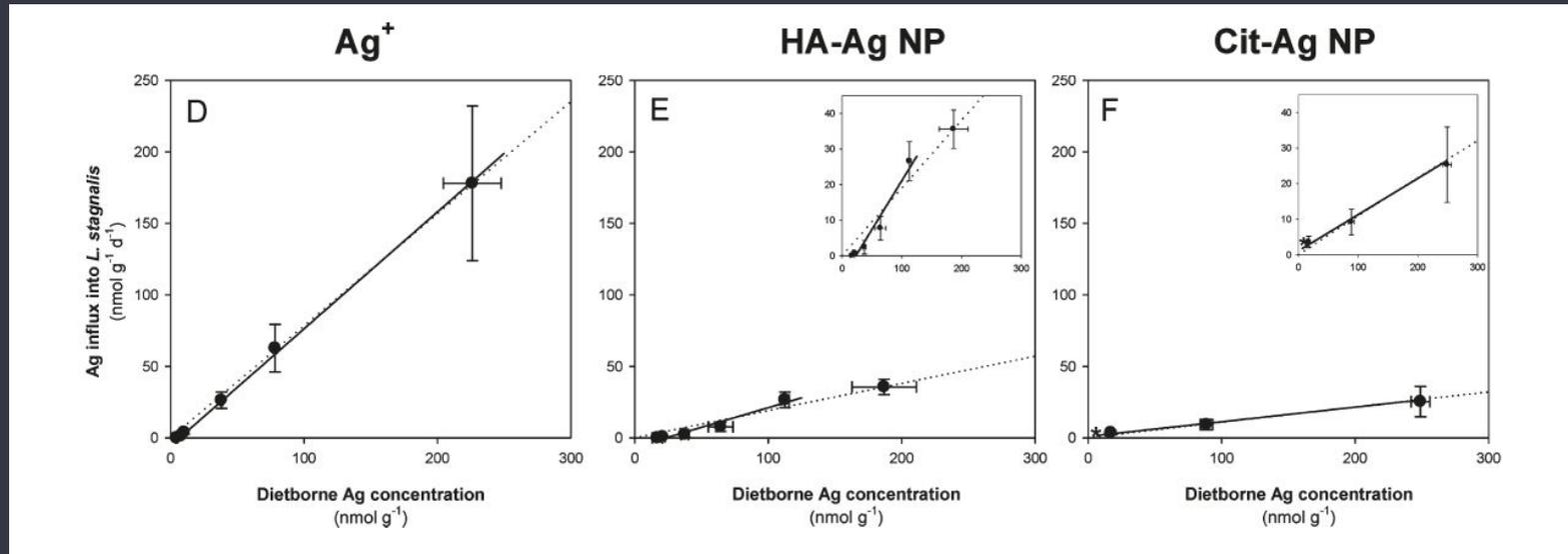
# Estudo de caso

- \* Resultados: absorção direta do composto em água

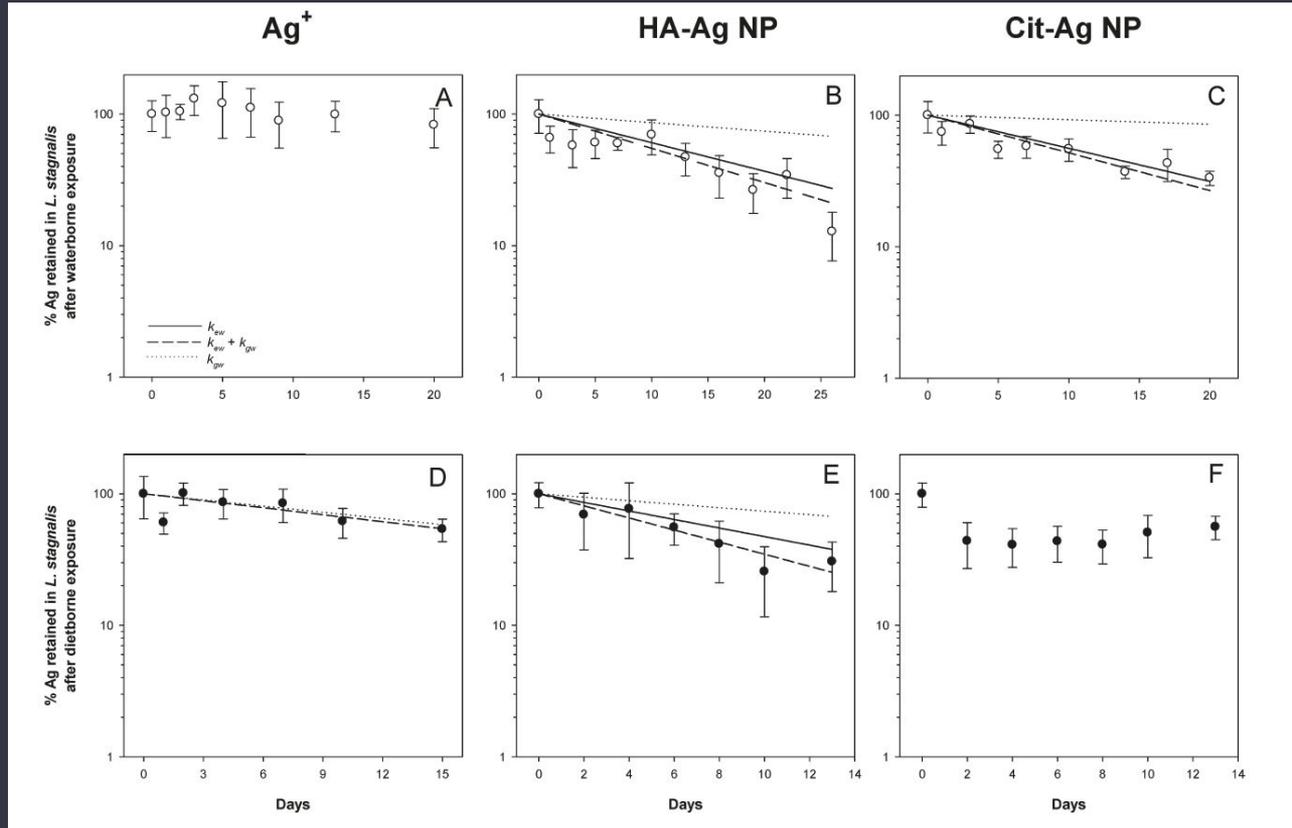


# Estudo de caso

## \* Resultados: absorção por alimentação



# Estudo de caso



# Estudo de caso

## \* Resultados

Table 1. Biodynamic Parameters ( $\pm 95\%$  C.I.) and Metal Binding Characteristics ( $\pm$ S.E.) for Ag by *L. stagnalis*<sup>a</sup>

	Ag <sup>+</sup>	cit-Ag NPs	HA-Ag NPs
biodynamic parameters			
$k_{uw}$ ( $l\ g^{-1}\ d^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$1.1 \pm 0.1$ (6)	$0.35 \pm 0.01$ (4)	$1.2 \pm 0.2$ (3)
$k_{uf}$ ( $g\ g^{-1}\ d^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$0.81 \pm 0.03$ (6)	$0.10 \pm 0.09$ (3)	$0.27 \pm 0.12$ (5)
$k_{ew}$ ( $d^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$0.004 \pm 0.013$ (9)	$0.058 \pm 0.019$ (9)	$0.051 \pm 0.020$ (11)
$k_{ef}$ ( $d^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$0.005 \pm 0.031$ (7)	N.D. (7) <sup>d</sup>	$0.075 \pm 0.026$ (7)
$k_{gw}$ ( $d^{-1}$ ) <sup>c</sup>	N.D. (70) <sup>d</sup>	$0.008 \pm 0.005$ (92)	$0.015 \pm 0.003$ (110)
$k_{gf}$ ( $d^{-1}$ ) <sup>c</sup>	$0.036 \pm 0.006$ (69)	N.D. (69) <sup>d</sup>	$0.031 \pm 0.006$ (78)
AE (%) <sup>c</sup>	$73 \pm 5$ (44)	$58 \pm 8$ (27)	$49 \pm 7$ (30)
IR ( $g\ g^{-1}\ d^{-1}$ ) <sup>c</sup>	$0.91 \pm 0.09$ (44)	$0.24 \pm 0.07$ (27)	$0.29 \pm 0.04$ (30)
defecation rate ( $g\ g^{-1}\ d^{-1}$ ) <sup>c</sup>	$0.066 \pm 0.005$ (64)	$0.041 \pm 0.005$ (54)	$0.052 \pm 0.005$ (54)
metal binding characteristics			
$B_{max}$ ( $nmol\ g^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$31 \pm 5$ (7)	$18 \pm 6$ (5)	$82 \pm 26$ (5)
$K_{metal}$ ( $nmol\ l^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$20 \pm 7$ (7)	$29 \pm 23$ (5)	$101 \pm 54$ (5)

<sup>a</sup>N.D. Not detected. <sup>b</sup>The number of replicate samples containing 10 individual snails is in parentheses. <sup>c</sup>The number of individual snails is in parentheses. <sup>d</sup>Set at 0.001 for modeling.

# Estudo de caso

- \* “Constante de velocidade” de absorção direta pela água foi maior para  $\text{Ag}^+$  AH-AgNP, e menor para Cit-AgNP.
- \* “Constante de velocidade” de absorção por ingestão de comida foi de 3 a 8 vezes maior para  $\text{Ag}^+$  do que para as AgNP.
- \* A taxa de ingestão de algas expostas a  $\text{Ag}^+$  é 3 vezes maior do que para algas expostas às AgNPs.
- \* Eliminação de  $\text{Ag}^+$  é praticamente nula, enquanto que a de AgNPs é aproximadamente 5% por dia.

# Estudo de caso - Conclusão

- \* Ambas fontes de prata resultaram em altas concentrações de prata no organismo.
- \* A baixa taxa de eliminação indica que há bioacumulação de prata ao longo do tempo.
- \* Absorção por alimentação é mais significativa do que por prata dissolvida.
- \* Aumento do uso de AgNPs e sua difícil detecção em quantidades encontradas em ambientes aquáticos pode se tornar um problema ambiental nos próximos anos.

# Referências

Montone, Rosalinda Carmela. Bioacumulação e Biomagnificação - Instituto de Oceanografia da USP. Disponível em: <https://goo.gl/ZLK98R>. Acesso em: 05/11/17

Croteau, M.; Misra, S. K.; Luoma, S. N.; Valsami-Jones, E. Silver Bioaccumulation Dynamics in a Freshwater Invertebrate after Aqueous and Dietary Exposures to Nanosized and Ionic Ag. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45 (15), pp 6600–6607

Ratte, Hans Toni. "Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review." *Environmental Toxicology and Chemistry* 18.1 (1999): 89-108.

André Ribeiro  
8939850

Jaqueline Tavares  
8940383

João Vitor Peloso  
8940146

Marina Tornieri  
8940171

Raphael Ramos  
8940553