



Efeitos nanoecotoxicológicos do óxido de grafeno em microalgas: Uma revisão de literatura

Guilherme Ferreira Fernandes^{1*}, Ellen de Oliveira Nabuco², Wesley Pimenta Cândido³

¹ Acadêmico do Curso de Biomedicina, Centro Universitário São Lucas Ji-Paraná - JPR, Ji-Paraná, RO, Brasil. Email: guilhermefernandesjp@hotmail.com

² Acadêmica do Curso de Biomedicina, Centro Universitário São Lucas Ji-Paraná - JPR, Ji-Paraná, RO, Brasil. Email: ellenoliveirabiomed@gmail.com

³ Docente do Centro Universitário São Lucas Ji-Paraná - JPR – Ji-Paraná, RO, Brasil. Email: wesley.candido@saolucasjiparana.edu.br

1. Introdução

A nanotecnologia tem desempenhado um papel significativo em diversas áreas, incluindo medicina, eletrônica e ciências ambientais, ao explorar materiais em escala nanométrica, que variam de 1 a 100 nm. As nanopartículas, sejam elas inorgânicas ou orgânicas, como polímeros, lipídios e materiais à base de carbono, oferecem novas perspectivas para a inovação (SÁNCHEZ et al., 2012).

O óxido de grafeno (GO) é um nanomaterial de carbono bidimensional com espessura monoatômica amplamente utilizado em várias áreas, como eletrônica e medicina. No entanto, devido à sua exposição ambiental, surgem preocupações sobre seus possíveis efeitos tóxicos (SÁNCHEZ et al., 2012).

Nesse contexto, as algas, também chamadas de fitoplâncton, são modelos cruciais para avaliar os impactos do GO no ambiente aquático, devido à sua sensibilidade a nanopartículas. Elas desempenham um papel importante na fotossíntese e estão presentes em diversos ambientes. Estima-se que existam de 45.000 a mais de 100.000 espécies, divididas em macroalgas, que são multicelulares e macroscópicas, e microalgas, unicelulares e microscópicas, comuns em ambientes marinhos e de água doce (CHISTI, 2018).

Apesar disso, há poucos estudos sobre os efeitos do GO em algas (Pretti et al., 2014), tornando fundamental investigar sua toxicidade (Hu et al., 2014). Este estudo tem por objetivo avaliar os impactos do GO em microalgas, compreendendo seus mecanismos e interações.

2. Materiais e métodos

O presente estudo consiste em uma revisão bibliográfica integrativa, baseada na literatura científica presente em artigos disponíveis em língua inglesa, onde as plataformas utilizadas correspondem ao PubMed, ScienceDirect e o American Chemical Society.

Para a obtenção de dados do estudo, foi realizada a análise qualitativa em que, cerca de 17 artigos foram selecionados, contudo, somente 7 foram escolhidos. Os critério de inclusão, priorizaram os estudos que mencionavam o óxido de grafeno como

elemento de exposição. Abstracts e artigos sem relação com a temática foram excluídos. Outrossim, os descritores utilizados para a definição do título, foram devidamente validados pelo DeCS (Descritores em Ciências da Saúde), correspondendo à “Graphene oxide AND algae”, “Graphene oxide AND ecotoxicology” e “ Microalgae AND oxide graphene”.

3. Resultados e Discussões

Os estudos utilizados na presente revisão foram conduzidos em diferentes condições experimentais e investigaram uma variedade de parâmetros relacionados à sobrevivência e ao crescimento das microalgas sob exposição ao GO. Os resultados desses estudos estão resumidos nas tabelas a seguir.

Tabela 1: Estudos de ecotoxicidade do óxido de grafeno em algas

População	Exposição	Resultados	Autor
<i>Picochlorum sp.</i>	0,5, 1, 2,5 e 5 mg L ⁻¹ /96 h	Efeito negativo no crescimento e na concentração de pigmentos em doses altas; Diminuição da clorofila a.	Hazeem et al., 2016
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	50 mg/L	Danos na membrana; Esgotamento de nutrientes no meio; Inibição do crescimento por sombreamento e efluxo de DNA e K ⁺	Zhao at al., 2017
<i>Heterosigma akashiwo</i>	1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 e 125 mg/mL por 96h e 7 dias.	Aumento de ROS; Despolarização da membrana (altas doses) e hiperpolarização em baixas; Aumento do tamanho em altas doses a 96 horas e diminuição em 7 dias; forma irregular e dissecada.	Pikula., et al., 2023 a
<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus obliquus</i> , <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> ; <i>Cyclotella sp</i>	1,0 e 10 mg/L entre 24h a 96h.	Inibição no crescimento a 10 mg/L/96h; aumento da migração celular para <i>C. reinhardtii</i> e <i>Cyclotella sp</i> a partir de 10 mg/L; Aumento de ROS intracelular em todas as algas a 10 mg/L. Pregas e estrias foram substituídas por GO em <i>C. vulgaris</i> e <i>C. reinhardtii</i> . Fragmentações na parede celular em <i>Cyclotella sp</i> e perfurações em <i>S.obliquus</i> .	Yin et al., 2019.
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	1, 2, 4, 8, 16 e 32 mg/dl por 96h	Adsorção do GO nas algas e formação de heteroagregados; Redução do pH do meio com o aumento da dose; Grânulos de amido menores e esféricos; Parede celular com textura ondulada a 8 mg/L	Markovic et al., 2019
<i>Porphyridium purpureum</i>	0, 1, 10, 25, 50, 75, 100 e 125 mg/L	Redução do crescimento e da atividade esterásica. Aumento do tamanho celular em altas doses (25–125 mg/L). Formação de aglomerados com o GO.	Pikula et al., 2023 b
<i>Chlorella vulgaris</i>	0,001, 0,01, 0,1 e 1 mg/L	Redução do teor de clorofila b (0,01 a 1 mg/L), aumento da permeabilidade celular (1mg/L); aumento de ROS; formação de aglomerados com o GO e GO na superfície celular.	Ouyang et al., 2020.

Fonte: Nogueira; Nakabayashi; Zucolotto, 2015; Hazeem et al., 2016; Jian Zhao at al., 2017; Pikula., et al., 2023 a; Yin et al., 2019; Markovic et al., 2019; Pikula., et al., 2023 b; Ouyang et al., 2020.

A Tabela 1 evidencia as alterações no crescimento como o evento mais frequente na literatura, seguido de modificações na estrutura e fisiologia da membrana celular, adsorção do GO na superfície celular, redução na produção de pigmentos fotossintéticos e estresse oxidativo.

Segundo Zhao et al. (2017), a inibição do crescimento foi marcada pelo efeito de sombreamento. Esse evento, de acordo com Long et al. (2012), é um dos principais fatores que contribuem para os diferentes efeitos tóxicos induzidos pelo GO. Schwab et al. (2011) ainda enfatizam que os CNMs podem bloquear a luz nas células de microrganismos fotossintéticos devido à absorção de luz, resultando em menor taxa fotossintética, alterações metabólicas e redução no crescimento. Isso também corrobora com o artigo de Yin et al. (2019), que relata o aumento da migração celular de *C. reinhardtii* e *Cyclotella sp*, algas capazes de se moverem na água para acessar níveis adequados de luz (YIN et al. 2019).

A presença de aglomerados de GO e algas, bem como a adsorção do GO na superfície celular, também foi retratada pelos autores Markovic et al. (2019), Pikula et al. (2023 b) e Ouyang et al. (2020). Essas interações, de acordo com Hu et al. (2014), ocorrem devido à interação de grupos químicos contendo nitrogênio nas algas com os grupos do GO.

Outro efeito marcante envolve danos estruturais na parede e membrana celular. O mecanismo pelo qual o GO adentra à célula ainda não está claro (Hu et al., 2014). No entanto, estudos como Long et al. (2012), sugerem que a penetração pode ocorrer por meio de poros celulares. Além disso, Hu et al. (2014), em seu estudo, evidenciou depósitos de GO nos espaços entre a parede celular e a membrana plasmática de *C. vulgaris*.

Markovic et al. (2019), por sua vez, menciona variação do pH conforme o aumento da concentração. Para Kumar, Dasgupta e Das (2014), o pH tem uma influência crítica no crescimento das células de algas. Dessa forma, a exposição ao GO pode reduzir o pH, provavelmente devido à presença de grupos hidroxila e carboxila no GO (KUMAR; DASGUPTA; DAS, 2014).

Estudos como os de Pikula et al. (2023), Yin et al. (2019) e Ouyang et al. (2020), apontaram aumento na concentração das espécies reativas de oxigênio (ROS). Segundo Perreault et al. (2015), o estresse oxidativo foi proposto como o mecanismo primário que explica a toxicidade do GO e materiais relacionados. De acordo com Perez-Perez, Lemaire e Crespo (2012), as ROS nas células de algas têm sua origem principalmente nos cloroplastos.

Hazeem et al. (2016) e Ouyang et al. (2020), evidenciaram redução na concentração de pigmentos fotossintéticos, como a clorofila a e b, respectivamente. A diminuição no teor de clorofila a, segundo Hu et al. (2014), pode decorrer do estresse oxidativo e estar relacionado aos danos estruturais nos cloroplastos.

4. Considerações finais

Destarte, pode-se dizer que a exposição ao óxido de grafeno (GO) tem um impacto multifacetado nas algas, abrangendo desde a inibição do crescimento até a alteração na estrutura celular. Além disso, o GO se adsorve na superfície celular, reduz

a produção de pigmentos fotossintéticos e desencadeia um estresse oxidativo significativo. Esses efeitos complexos destacam a importância de compreender os mecanismos subjacentes à toxicidade do GO nas algas, com o estresse oxidativo emergindo como um componente-chave desse processo. Essas descobertas têm implicações importantes para a avaliação dos impactos ambientais dos nanomateriais de grafeno nas comunidades de algas e ecossistemas aquáticos.

5. Referências

CHISTI, Y. Society and microalgae: understanding the past and present. In: Levine, I.A., Fleurence, J. (Eds.), *Microalgae in Health and Disease Prevention*. Academic Press, London, p. 11–21. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811405-6.00002-5>> Acesso em:

HAZEEM, L.J et al., Toxicity effect of graphene oxide on growth and photosynthetic pigment of the marine alga *Picochlorum* sp. during different growth stages. **Environ Sci Pollut Res Int.** v. 24, n. 4, p. 4144-4152. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-016-8174-z>> Acesso em:

HU, X., Lu, K., Mu, L., Kang, J., Zhou, Q., 2014. Interactions between graphene oxide and plant cells: Regulation of cell morphology, uptake, organelle damage, oxidative effects and metabolic disorders. **Carbon.** v. 80, p. 665-676. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.010>> Acesso em:

KUMAR K, Dasgupta C. N, Das D. Cell growth kinetics of *Chlorella sorokiniana* and nutritional values of its biomass. **Bioresour Technol.** v. 167, p. 358–366. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.118>> Acesso em:

MARKOVIC A et al. Addressing challenges in providing a reliable ecotoxicology data for graphene-oxide (GO) using an algae (*Raphidocelis subcapitata*), and the trophic transfer consequence of GO-algae aggregates, **Chemosphere.** v. 245, p. 1-9. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125640>> Acesso em:

OUYANG et al. Natural Nanocolloids Mediate the Phytotoxicity of Graphene Oxide. **Environmental Science & Technology.** v. 54, n. 8, p. 4865-4875. 2020. Disponível em: <[10.1021/acs.est.9b07460](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07460)> Acesso em: 09 out. 2023

PEREZ-PEREZ, M. E; LEMAIRE, S. D; CRESPO, J. L. Reactive oxygen species and autophagy in plants and algae. **Plant Physiol.** v. 160, n. 1, p. 156-164. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1104/pp.112.199992>> Acesso em:

PERREAULT F, et al. Antimicrobial properties of graphene oxide nanosheets: Why size matters, **ACS Nano.** v. 9, n. 7, p. 7226-7236 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02067>> Acesso em:

PIKULA, K a et al. Toxicity and Biotransformation of Carbon-Based Nanomaterials in Marine Microalgae *Heterosigma akashiwo*. **Int. J. Mol. Sci.** v. 24, n. 12, p. 10020. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ijms241210020>> Acesso em:

PIKULA, K b et al. The Comparative Toxic Impact Assessment of Carbon Nanotubes, Fullerene, Graphene, and Graphene Oxide on Marine Microalgae *Porphyridium purpureum*. **Toxics.** v. 11, n. 6, p. 491. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/toxics1106049>> Acesso em:

SANCHEZ, V. C. et al. Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review. **Chem. Res. Toxicol.** v. 25, n. 1, p. 15-34. 2012. Disponível em:<<https://doi.org/10.1021/tx200339h>> Acesso em:

SCHWAB, F et al. Are Carbon Nanotube Effects on Green Algae Caused by Shading and Agglomeration? **Environ. Sci. Technol.** v. 45, n. 14, p. 6136–6144. 2011. Disponível em:<<https://doi.org/10.1021/es200506b>> Acesso em:

YIN J et al. The toxicity of graphene oxide affected by algal physiological characteristics: A comparative study in cyanobacterial, green algae, diatom, **Environmental Pollution.** v. 260. p. 1-9. 2020. Disponível em:<<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113847>> Acesso em:

ZHANG, Y. et al. Humic acid alleviates the ecotoxicity of graphene-family materials on the freshwater microalgae *Scenedesmus obliquus*. **Chemosphere** 2018, 197, p. 749–758. Disponível em:< <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.051>> Acesso em:

ZHAO, J., Cao, X., Wang, Z., Dai, Y., Xing, B., Mechanistic understanding toward the toxicity of graphene-family materials to freshwater algae, **Water Research.** v. 111, p. 18-27. 2017. Disponível em:<[doi: 10.1016/j.watres.2016.12.037](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.037)> Acesso em: