



Ministério da Saúde

FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz



Silvia Gonçalves Egler

Avaliação dos efeitos tóxicos em organismo aquático e terrestre expostos a elementos do grupo dos lantanídeos

Rio de Janeiro

2022

Silvia Gonçalves Egler

**Avaliação dos efeitos tóxicos em organismo aquático e terrestre expostos a elementos
do grupo dos lantanídeos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Toxicologia Ambiental.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Enrico Mendes Saggioro.

Coorientador: Prof^o. Dr^o. Fábio Veríssimo Correia.

Rio de Janeiro

2022

Título do trabalho em inglês: Evaluation of toxic effects in aquatic and terrestrial organisms exposed to elements of the lanthanide group.

Catálogo na fonte
Fundação Oswaldo Cruz
Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica em Saúde
Biblioteca de Saúde Pública

E31a Egler, Silvia Gonçalves.
Avaliação dos efeitos tóxicos em organismo aquático e terrestre
expostos a elementos do grupo dos lantanídeos / Silvia Gonçalves Egler.
— 2022.
201 f. : il. color. ; tab.

Orientador: Enrico Mendes Saggioro.
Coorientador: Fábio Veríssimo Correia.
Tese (doutorado) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de
Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2022.

1. Elementos da Série dos Lantanídeos. 2. Ecotoxicologia. 3. Daphnia.
4. Lactuca. 5. Revisão. 6. Contaminantes Emergentes. I. Título.

CDD – 23.ed. – 615.9

Silvia Gonçalves Egler

**Avaliação dos efeitos tóxicos em organismo aquático e terrestre expostos a elementos
do grupo dos lantanídeos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Toxicologia ambiental.

Aprovada em: 6 de julho de 2022.

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Julia Carina Niemeyer
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. André Luís de Sá Salomão
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Josino Costa Moreira
Fundação Oswaldo Cruz - Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca

Prof. Dr. Aloysio da Silva Ferrão Filho
Fundação Oswaldo Cruz - Instituto Oswaldo Cruz

Prof. Dr. Fábio Veríssimo Correia (Coorientador)
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Enrico Mendes Saggiaro (Orientador)
Fundação Oswaldo Cruz - Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca

Rio de Janeiro

2022

A todas as pessoas que direta ou indiretamente me apoiaram durante as diferentes fases percorridas para a obtenção deste título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Enrico Mendes Saggiaro, Fábio Veríssimo Correia e Ellen Cristine Giese por todos os ensinamentos, críticas, oportunidades e a confiança depositada.

À equipe da Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC) pela realização de análises químicas. Aos terceirizados Wellington da Silva Moras, Gilvan Wanderlei Alves, Gezylane Machado e Faria, Rosely Pereira Romualdo e Márcia Moura dos Santos e aos técnicos Luciano Borges de Souza, Grace Maria de Britto, Ana Lucia Cariello de Moraes e Josimar Firmino de Lima por me auxiliarem com presteza e boa vontade no exercício de suas funções todas as vezes que os solicitei.

Aos colegas Aloisio Moura da Silva, Andrea Camardella de Lima Rizzo, Ary Caldas Pinheiro, Carlos César Peiter, Hudson Jean Bianchini Couto, Luis Gonzaga Santos Sobral, Maria Inês Couto Carneiro, Manuel Castro Carneiro, Marisa Nascimento, Nuria Fernández Castro, Silvia Cristina Alves França e Ysrael Marrero Veras, que sempre me ouviram, auxiliaram e apoiaram nos meus momentos de dúvidas.

Aos colegas do Laboratório de Ecotoxicologia do CETEM pela convivência diária e suporte técnico sempre necessário. Dedico agradecimento especial a Tamine Martins Roldão pela sua competência no cumprimento das diferentes funções exercidas no Lecomín.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente por todos os ensinamentos passados a mim nestes quatro anos de doutorado. Assim como agradeço toda a equipe administrativa do programa pelo suporte administrativo.

À minha família e aos amigos, que pacientemente me deram forças e incentivo na realização deste doutorado e que entenderam os momentos de estresse.

À Fiocruz e seus departamentos, Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP) e Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH) por toda infraestrutura e suporte disponibilizado.

Ao CETEM por toda infraestrutura e suporte disponibilizados.

Muito obrigada.

Eu ajudo a tantas pessoas que daqui em diante vou lhe ajudar.

Anônimo.

RESUMO

A utilização dos elementos terras raras (ETR) em produtos de alta tecnologia, na medicina e na agricultura, a possibilidade de contaminação ambiental em todo seu ciclo de vida, por possuírem baixa mobilidade, os levam a ser considerados como contaminantes emergentes. O estudo avaliou a literatura sobre a ecotoxicologia terrestre dos ETR utilizando a base de dados *Web of Science* e a toxicidade aguda de três lantanídeos sobre a sobrevivência de *Daphnia similis* e germinação de sementes de *Lactuca sativa*. O efluente sintético utilizado foram nitratos de samário (Sm), lantânio (La) e neodímio (Nd), individualmente e em misturas binárias e ternárias em proporções volume/volume e identificados os tipos de interação. Os resultados foram apresentados em forma de um artigo e dois manuscritos. No artigo a maioria dos estudos foi realizada com espécies vegetais, com poucos sobre invertebrados. Lantânio e cerio foram os mais estudados. Efeitos controversos foram encontrados para as plantas, aplicações agronômicas não afetarão as plantas em baixas doses, mas podem afetar invertebrados do solo. No manuscrito com *D. similis* foi utilizado o meio MS, e o meio MSq, sem os quelantes EDTA e cianocobalamina, empregados para comparar seus efeitos na toxicidade dos ETR. Em MS individualmente a toxicidade decresceu de La > Sm > Nd e em MSq foi invertida, com toxicidade maior do que em MS. Os valores das CE50 individuais em MSq foram menores do que em MS, nas misturas binárias e nas ternárias, indicando que aparentemente os quelantes podem diminuir a biodisponibilidade dos ETR para os organismos-teste. As interações observadas foram aditivas > sinérgicas > antagônicas. No segundo manuscrito foi estudado os efeitos de germinação, biomassa úmida e porcentagem de inibição da germinação (%IG) sobre a germinação de sementes de alface em dois substratos, um artificial (SA) e outro natural (argissolo vermelho amarelo, PVA). O parâmetro biomassa úmida (CI50), se mostrou mais sensível que germinação (CE50). Foi observado toxicidade nas maiores concentrações-teste em relação ao controle nos dois substratos. A CE50 em SA foi menos tóxica do que em PVA, exceto na mistura binária Sm + Nd em PVA onde foram menos tóxicas. A diferença de toxicidade entre as proporções das misturas parecem estar associadas ao dobro de um dos elementos, tanto na germinação como na biomassa úmida. A categorização dos índices de %IG (NT – não tóxica, MT – moderadamente tóxica e FT – fortemente tóxica) pode ser um alerta para a antecipação de eventos mais severos para os tomadores de decisão quanto as concentrações onde se inicia a toxicidade.

Palavras-chave: Lantanídeos; Contaminantes Emergentes; Ecotoxicologia, Revisão.

ABSTRACT

The use of rare earth elements (REE) in high technology products, medicine and agriculture, the possibility of environmental contamination throughout their life cycle, due to their low mobility, lead them to be considered as emerging contaminants. The study evaluated the literature on terrestrial ecotoxicology of REEs using the Web of Science database and the acute toxicity of three lanthanides on *Daphnia similis* survival and *Lactuca sativa* seed germination. The synthetic effluent used were samarium (Sm), lanthanum (La) and neodymium (Nd) nitrates, individually and in binary and ternary mixtures in volume/volume proportions and the types of interaction identified. The results were presented in the form of an article and two manuscripts. In the article, most studies were carried out with plant species, with few on invertebrates. Lanthanum and cerium were the most studied. Controversial effects have been found for plants, agronomic applications will not affect plants at low doses, but may affect soil invertebrates. In the manuscript with *D. similis*, MS medium was used, and MSq medium, without the chelators EDTA and cyanocobalamin, used to compare their effects on the toxicity of REEs. In MS individually the toxicity decreased from $La > Sm > Nd$ and in MSq it was reversed, with greater toxicity than in MS. The individual EC50 values in MSq were lower than in MS, in binary and ternary mixtures, indicating that apparently chelators can decrease the bioavailability of REEs for the test organisms. The interactions observed were additive > synergistic > antagonistic. In the second manuscript, the effects of germination, wet biomass and percentage of germination inhibition (%GI) on lettuce seed germination in two substrates, one artificial (SA) and the other natural (red yellow argisol, PVA) were studied. The wet biomass parameter (CI50) was more sensitive than germination (EC50). Toxicity was observed at the highest test concentrations in relation to the control in both substrates. EC50 in SA was less toxic than in PVA, except in the binary mixture Sm + Nd in PVA where they were less toxic. The difference in toxicity between the proportions of the mixtures seems to be associated with the double of one of the elements, both in germination and in wet biomass. The categorization of the %GI indices (NT – non-toxic, MT – moderately toxic and TF – strongly toxic) can be a warning for the anticipation of more severe events for decision makers regarding the concentrations where toxicity starts.

Keywords: Lanthanides; Emerging Contaminants; Ecotoxicology, Review.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Microcrustáceo dulcícola da espécie <i>Daphnia similis</i> . Foto: Tamine Roldão.....	39
Figura 1 -	Source, transfer and effects of rare Earth elements (REES) to terrestrial organisms.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	As aplicações e os diferentes ETR utilizados (ABRÃO, 1994, COBELO-GARCÍA <i>et al.</i> , 2015, LAPIDO-LOUREIRO, 2013, ROCIO <i>et al.</i> , 2012)	23
Tabela 2 -	Valores de ETR em águas superficiais, crosta terrestre, solo em mina e alimentos.....	28
Tabela 1-	Composição química do meio MS (<i>Metal Solution</i>) usado como água de diluição nas soluções-teste.....	80
Tabela 2 -	Resultados da análise química e desvio padrão das concentrações nominais realizadas em ICP-OES (sigla em ingles) nos meios MS (<i>Metal Solution</i>) e MS sem quelantes para <i>Daphnia similis</i> , * fora do intervalo de precisão - ± 15%.....	85
Tabela 3-	Resultados em CE50,48 h e modelo de Adição de Concentração (CA) em Unidade Tóxica (UT) dos ensaios de toxicidade aguda com soluções sintéticas de lantânio, neodímio e samário, individualmente e em misturas, em meios MS e MSq sem quelantes (EDTA e cianocobalina), IC 95% = 95% Intervalo de Confiança, Letras iguais = diferença estatística significativa; número da replicata (1, 2 e 3) = CE50 similares entre si; dois ou mais números (123, 12, 13, 23) = semelhante a outra replicata, Aditivo, TU = 1, Sinérgico, TU > 1 e Antagonico, TU < 1 (PANOUILLÈRES <i>et al.</i> , 2007).....	93
Tabela 1-	Parâmetros físico-químicos do substrato natural Argissolo vermelho amarelo (PVA).....	117
Tabela 2 -	Resultados do número total de sementes germinadas	

(germinação), porcentagem de inibição da germinação (%IG) e médias da biomassa úmida nas três replicatas dos ensaios individuais com samário, lantânio e neodímio em substrato artificial (SA). %IG < 10% não tóxica, 10 < %IG < 25 % moderadamente toxica e %IG > 25% fortemente tóxica. Diferença estatística em relação ao controle, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ 122

Tabela 3 - Resultados do número total de sementes germinadas (germinação), porcentagem de inibição da germinação (%IG) e médias da biomassa úmida nas três replicatas dos ensaios com as misturas binárias e ternárias em substrato artificial (SA).). %IG < 10% não tóxica, 10 < %IG < 25 % moderadamente toxica e %IG > 25% fortemente tóxica. Diferença estatística em relação ao controle, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ 125

Tabela 4 - Resultados do número total de sementes germinadas (germinação), porcentagem de inibição da germinação e médias da biomassa úmida nas três replicatas dos ensaios individuais com samário, lantânio e neodímio em substrato argissolo vermelho amarelo (PVA).). %IG < 10% não tóxica, 10 < %IG < 25 % moderadamente toxica e %IG > 25% fortemente tóxica. Diferença estatística em relação ao controle, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ 129

Tabela 5 - Resultados do número total de sementes germinadas (germinação), porcentagem de inibição da germinação (%IG) e médias da biomassa úmida nas três replicatas dos ensaios com as misturas binárias e ternárias em substrato argissolo vermelho amarelo (PVA).). %IG < 10% não tóxica, 10 < %IG < 25 % moderadamente toxica e %IG > 25% fortemente tóxica. Diferença estatística em relação ao controle, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ 132

Tabela S1-	Bioaccumulation studies with REE with terrestrial organisms, recording tissue, substrate of exposure, bioassay duration and the REE concentrations measured in original units and converted to the same unit (mg.kg ⁻¹).....	160
Tabela S2-	Ecotoxicity data from REE studies with terrestrial organisms, showing Effective Concentration (EC) and Inhibition Concentration (IC) values with 95% confidence intervals, No Observed Effect Concentration (NOEC) and Lowest Observed Effect Concentration (LOEC), when available.....	171
Tabela S3-	Other studies with REE in mixtures, contaminated sites, and literature review, where EC values were not determined.....	181
Tabela S4-	Risk quotient values obtained from estimated environmental concentrations, from upper continental crust [#] , and toxicity endpoints for terrestrial organisms. RQ < 1, the likelihood of adverse effects is low, and RQ > 1, the likelihood of adverse effects is high.....	183
Tabela S5-	Risk quotient values obtained from estimated environmental concentrations, from upper continental crust in mining areas, and toxicity endpoints for terrestrial organisms. RQ < 1, the likelihood of adverse effects is low, and RQ > 1, the likelihood of adverse effects is high.....	190
Tabela S1-	Resultados de ensaios de plântulas com sementes de <i>Lactuca sativa</i> em substrato artificial (SA), expostas a concentrações-teste	

	de samário, lantânio e neodímio, individualmente e em misturas de dois e três elementos, biomassa de raízes + caules e tipo de efeito observado nas misturas. ICI (95%) – intervalo de confiança inferior a 95%; ICS (95%) – intervalo de confiança superior a 95%. Letras e símbolos iguais indicam diferenças estatísticas não significativas, replicatas identificadas por números diferentes quando semelhantes entre si, quando semelhantes a outra replicata, recebem o número desta semelhante. ---- - ensaios não realizados ou dados não realizados.....	196
Tabela S2-	Análise estatística da relação entre germinação de sementes e biomassa de plântulas e as concentrações-teste, em ensaio de germinação de sementes de <i>Lactuca sativa</i> em substrato artificial (SA) e substrato argissolo vermelho amarelo (PVA).....	198
Tabela S3-	Resultados de ensaios de plântulas com sementes de <i>Lactuca sativa</i> em substrato argissolo vermelho amarelo (PVA), expostas a concentrações-teste de samário, lantânio e neodímio, individualmente e em misturas de dois e três elementos, biomassa de raízes + caules e tipo de efeito observado nas misturas. ICI (95%) – intervalo de confiança inferior a 95%; ICS (95%) – intervalo de confiança superior a 95%. Letras e símbolos iguais indicam diferenças estatísticas não significativas, replicatas identificadas por números diferentes quando semelhantes entre si, quando semelhantes a outra replicata, recebem o número desta semelhante. ---- - ensaios não realizados ou dados não realizados. nc – não calculado.....	200

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Estado do Amazonas
BA	Estado da Bahia
Ce	Cério
CE50	Concentração Efetiva mediana
CI50	Concentração de Inibição mediana
CMP	Concentração Máxima Permissível
CN	Concentração Negligenciável
Dy	Didímio
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético (disódico)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias
ENSP	Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca
EP	Erro Padrão
Er	Érbio
ES	Estado do Espírito Santo
ETR	Elementos terras raras
Eu	Európio
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
G	Grama
Gd	Gadolínio
GO	Estado de Goiás
Ho	Hólmio
ICP-OESMS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (do inglês <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IG%	Porcentagem de Inibição da Germinação
IOC	Instituto Oswaldo Cruz
ISO	Organização Internacional para Padronização (do inglês <i>International Organization for Standardization</i>)
kg	Quilograma
L	Litro
La	Lantânio
Lu	Lutécio

M	Molar
MA	Estado do Maranhão
MG	Estado de Minas Gerais
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mM	Milimolar
mmol	Milimol
Nd	Neodímio
µg	Micrograma
µm	Micrometro
µM	Micromolar
O.D.	Oxigênio Dissolvido
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (do inglês <i>Organization for Economic Co-operation and Development</i>)
pH	Potencial de Hidrogênio
Pm	Promécio
Pr	Praseodímio
PR	Estado do Paraná
PVA	Solo Argissolo Vermelho Amarelo
RJ	Estado do Rio de Janeiro
RO	Estado de Rondônia
rpm	Rotações por minuto
SA	Solo Artificial
Sc	Escândio
seg	Segundos
Sm	Samário
SP	Estado de São Paulo
Tb	Térbio
Tm	Túlio
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>)
UT	Unidade Tóxica
UTm	Unidade Tóxica de misturas
Y	Ítrio

Yb

Itérbio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1	ELEMENTOS TERRAS RARAS	21
2.1.1	Histórico da produção e economia atual	21
2.1.2	Recursos e produção no Brasil	24
2.1.3	Ocorrência geológica e importância	25
2.2	ELEMENTOS TERRAS RARAS – SAÚDE E MEIO AMBIENTE	26
2.2.1	Vias de introdução e dinâmica no meio ambiente	26
2.2.2	Efeitos dos ETR em organismos vivos	29
2.3	ELEMENTOS TERRAS RARAS ESTUDADOS NESTE PROJETO	32
2.3.1	Samário	32
2.3.2	Lantânio	33
2.3.3	Neodímio	35
2.4	ELEMENTOS TERRAS RARAS E ECOTOXICOLOGIA	37
2.4.1	Ecotoxicologia aquática	37
2.4.1.1	<i>Daphnia similis</i> Claus, 1876 (Cladocera, Daphniidae).....	38
2.4.2	Ecotoxicologia terrestre	41
2.4.2.1	<i>Lactuca sativa</i> L. (Asterales, Asteraceae).....	41
3	OBJETIVOS	43
3.1	OBJETIVO GERAL	43
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
4	MATERIAL E MÉTODOS	44
5	RESULTADOS	45
5.1	ARTIGO 1 - EFFECTS OF RARE EARTH ELEMENTS (REE) ON TERRESTRIAL ORGANISMS: CURRENT STATUS AND FUTURE DIRECTIONS	45
5.2	ARTIGO 2 - COMPARAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR) EM <i>DAPHNIA SIMILIS</i> SOB EXPOSIÇÃO ÚNICA E COMBINADA	73
5.3	ARTIGO 3 - TOXICIDADE DE TRÊS LANTANÍDEOS SOBRE A GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE ALFACE DA ESPÉCIE <i>LACTUCA SATIVA</i>	110

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	148
	REFERÊNCIAS.....	150
	APÊNDICE A – Material suplementar do Artigo 1.....	160
	APÊNDICE B – Material suplementar do Artigo 3.....	196

1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) possuem propriedades químicas, espectrométricas, magnéticas e luminescentes similares e são utilizados em diferentes áreas da tecnologia como nas “indústrias verdes” ligadas a energia, ímãs permanentes, carros híbridos, turbinas eólicas, células foto voltaicas, fósforos (luminóforos), eletrônica fina, trens de alta velocidade, telecomunicações, fabricação de vidros, cerâmicas, craqueamento do petróleo, carros híbridos elétricos, baterias recarregáveis, supercondutores, conversores catalíticos de automóveis, refrigeração magnética, termoeletricidade, e em sistemas de segurança como, sistemas de defesa antimísseis, peças de avião, medidores eletrônicos, detectores de minas submarinas, sistema de orientação de mísseis, geração de energia em satélites entre outros usos. Deste modo, as ETR são consideradas “elementos verdes” e um bem mineral estratégico e crítico (LAPIDO-LOUREIRO, 2013, VAN GOSEN *et al.*, 2017).

Na medicina as terras raras são utilizadas na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas. Podem ser usadas no estudo de biomoléculas e suas funções como sondas espectroscópicas, sendo os íons európio (Eu III) e térbio (Tb III) os mais utilizados, especialmente em proteínas ligantes ao cálcio, zinco, magnésio e ferro, como traçadores biológicos para acompanhar a atuação de medicamentos em humanos e animais, como marcadores luminescentes em imunologia (fluoroimunoensaios) ou como agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear, sendo o Gd(III) o único usado clinicamente (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Na agricultura as terras raras são utilizadas como fertilizantes em cultivos, principalmente na China. Foi observado que os ETR podem estimular o crescimento de raízes, melhorar a quantidade e qualidade dos cultivos, e aumentar a resistência dos mesmos (PANG *et al.*, 2002; XIE *et al.*, 2002). Porém, estudos de ensaios de campo em vasos e de laboratório sobre o efeito de ETR no crescimento e desenvolvimento de plantas têm apresentado resultados controversos (HE; LOH, 2000, WAHID *et al.*, 2000, HU *et al.*, 2002, TYLER, 2004). Esta controvérsia, entre efeitos benéficos e prejudiciais dos ETR utilizados na agricultura como fertilizantes, pode ser atribuída ao fenômeno de hormesis, efeito da concentração ou dose-resposta com mudança de efeito estimulador (baixas doses) para efeitos inibitórios (altas doses) (AGATHOKLEOUS *et al.*, 2018, PAGANO *et al.*, 2015 b, WANG *et al.*, 2011).

Os ETR são compostos por um grupo de 17 elementos químicos sendo 15 da série dos

lantanídeos mais o ítrio e o escândio. Os lantanídeos podem ser divididos em leves, lantânio a európio, e pesados, gadolínio a lutécio (SILVA *et al.*, 2016). Normalmente, os ETR leves (ETRL) são mais abundantes nos solos do que os pesados (ETRP), mais solúveis e formam menos complexos (ANDRADE, 2014, KABATA-PENDIAS, 2011). O raio iônico dos ETR diminui com o aumento do número atômico (contração lantanídica), assim lantânio tem o maior e lutécio o menor raio iônico (ABRÃO, 1994, ANDRADE, 2014, TYLER, 2004). Apesar do nome, os ETR são abundantes na crosta terrestre, mas são raras as condições geológicas que promovem sua concentração em níveis suficientes para garantir a exploração, sendo assim, a maioria das terras raras são extraídas como subproduto de outros materiais extraídos - por exemplo, minério de ferro ou fósforo (MCLELLAN *et al.*, 2013).

Devido ao aumento de sua utilização podem se acumular no ambiente, sendo considerados como poluentes (GONZÁLEZ *et al.*, 2014, 2015, PAGANO *et al.*, 2015a). A contaminação pode ocorrer em diferentes fases do ciclo de vida: produção, transporte, uso e resíduos, contudo informações sobre os riscos dos ETR ainda são escassas (HERRMANN *et al.*, 2016). Não possuem regulamentação de valores de ingestão em seres humanos (KULAKSIZ; BAU, 2013), mas alguns ETR já possuem valores orientadores para o meio ambiente (SNELLER *et al.*, 2000). No entanto não são monitorados rotineiramente em programas de monitoramentos ambientais e de saúde pública, e seus mecanismos de toxicidade ambiental e humana são pouco compreendidos (GWENZI *et al.*, 2018).

A contaminação antrópica de ETR já foi observada em águas superficiais, subterrâneas e marinhas (KULAKSIZ; BAU, 2013). Bau e Dulski (1996) fornecem dados da fração dissolvida ($< 2 \mu\text{m}$) de 14 lantanídeos em diferentes rios e riachos no Japão, Suécia e Alemanha (também com amostras de água de torneira e efluentes de estação de tratamento). As diferenças entre os valores são de duas ordens de magnitude, p. exemplo Nd variou de 15 a $1295 \text{ pmol.kg}^{-1}$, e associam esta diferença a quantidade de colóides presentes nas amostras analisadas (que adsorvem ETR), acidificação (solubilização de ETR) e as estações do ano.

Embora não sejam elementos essenciais, os lantanídeos possuem características químicas e físicas muito próximas as do cálcio, em particular o raio iônico, a geometria de coordenação e átomos doadores na formação de complexos (GONZÁLEZ *et al.*, 2014, 2015, HERRMANN *et al.*, 2016). Deslocam ou substituem o cálcio e magnésio em diferentes funções celulares, competem por sítios de ligação e possuem alta afinidade por grupos fosfato em moléculas biológicas. Em consequência, interage com sistemas biológicos cálcio-

dependentes (HERRMANN *et al.*, 2016).

O conhecimento atual sobre a ecotoxicidade de elementos de terras raras e seu comportamento nos ecossistemas aquáticos e terrestres é insuficiente para avaliação dos riscos relacionados a concentrações elevadas desses metais (COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015). A realização de estudos sobre ecotoxicidade, bioacumulação e modo de ação devem ser desenvolvidos para um melhor entendimento e prevenção dos riscos associados ao aumento no uso e disposição no ambiente (GONZÁLEZ *et al.*, 2014, 2015).

A utilização de ensaios ecotoxicológicos fornecem respostas ao nível de organismos e quais são os efeitos dos poluentes sobre eles e como eles interagem com seus habitats (ZAGATTO, 2008). Os bioensaios utilizados podem ser simples, de curto prazo com avaliação dos efeitos agudos, ou mais complexos, de longo prazo para avaliação dos efeitos crônicos. Os critérios de avaliação podem ser desde a sobrevivência (mortalidade ou imobilidade), reprodução (sobrevivência, crescimento, biomassa e reprodução), comportamento (evitamento) e função de habitat (crescimento, deslocamento), em até manifestações em nível bioquímico-celular (molecular) avaliando estresse oxidativo e citotoxicidade. Os organismos-teste podem representar diferentes níveis tróficos da cadeia aquática e terrestre, desde produtores a detritívoros (ZAGATTO, 2008).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ELEMENTOS TERRAS RARAS

2.1.1 Histórico da produção e economia atual

Os 15 elementos da série dos lantanídeos, lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprosio (Dy), hólmio (Ho), erbium (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), mais escândio (Sc) e ítrio (Y), formam o grupo 3B dos elementos de transição da tabela periódica. Embora tenham denominação de terras raras elas têm abundância maior do que alguns elementos na crosta terrestre, como cobalto, níquel, chumbo e prata, com exceção do promécio que é obtido artificialmente como produto da fusão do urânio (ANDRADE, 2014, LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

O primeiro uso de ETR data de 1883, em camisa de lampiões a gás, associados a óxido de zircônio. Tendo como matéria-prima a areia monazítica do litoral brasileiro, em 1885 foi o início da produção em larga escala. Em 1887 a monazita começou a ser explorada nos EUA e a partir de 1915 a Índia começou sua exploração (ANDRADE, 2014, LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Em 1952 a África do Sul assumiu a posição de maior produtor mundial, Brasil e Índia continuam sua produção. Em 1960 os EUA assumem a posição de liderança com a exploração de bastnaesita da Califórnia. Na década de 70 a Austrália passa a produzir 50% do total mundial a partir da monazita. Nos anos 80 a China passa a produzir em larga escala, e em 1990 amplia sua participação no mercado mundial. Nos anos 2000 a China atinge a produção de 97% do mercado mundial, sendo esta produção um coproduto da mina de ferro e nióbio. A partir de 2010 inicia uma restrição na produção, devido a um maior consumo interno e incentivo a instalação de indústrias de alta tecnologia no país (“off-shoring”), obrigando os países consumidores (EUA – 10%, EU – 7% e Japão – 15%) a retomarem suas produções (ANDRADE, 2014, LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

A China possui 36,5% (36 M ton) das reservas mundiais de terras raras, seguida pela Comunidade dos Estados Independentes (Rússia e outros) - 20% (11 M ton), EUA - 13% (13 M ton), Austrália - 4% (5 M ton), Índia - 3% (3 M ton) e Brasil < 1% (0,05 M ton). A China lidera a produção mundial, com mais de 97%, esta grande produção permite à China manter

preços baixos para as ETR e seus produtos, ao mesmo tempo em que desestimula a produção e a pesquisa pelos demais países (WESCHENFELDER *et al.*, 2012). Porém ela reduziu as cotas de exportação destes elementos, impactando diversas cadeias produtivas, principalmente nos países desenvolvidos, com dependência desta matéria-prima para a produção de bens de alta tecnologia (BUYS, 2012).

Devido a esta ação da China, alguns projetos foram retomados, *Mountain Pass* nos EUA e *Mount Weld*, na Austrália. Algumas empresas consumidoras assinaram contratos futuros com empresas de mineração na tentativa de garantir fornecimento alternativo futuro ou se mudaram para Shanghai para evitar restrições por cotas para exportação de ETR pela China (LAPIDO-LOUREIRO, 2013, VAN GOSEN *et al.*, 2017). Novos depósitos ou depósitos conhecidos são avaliados e reativados em países como o Brasil, Canadá, Alaska, EUA, Groelândia, Noruega, Austrália, África do Sul, Namíbia, Malawi, Madagascar e Kirguistão (ANDRADE, 2014, LAPIDO-LOUREIRO, 2013, VAN GOSEN *et al.*, 2017). Alguns países como Estados Unidos, Bélgica, França e Japão estão realizando ações para diversificar a produção, reduzir o desperdício, desenvolver substitutos, implantar reciclagem de baterias recarregáveis de níquel-hidreto metálico (NiMH) para garantir um fornecimento confiável de terras raras e outros materiais críticos (VAN GOSEN *et al.*, 2017).

Em geral, os ETR leves e o ítrio são mais baratos e produzidos em maiores quantidades, e mais amplamente utilizados que os pesados, que são mais raros na natureza. Os menos comuns e mais caros, do hólmio ao lutécio, são limitados a poucas aplicações altamente especializadas e de alta tecnologia (LAPIDO-LOUREIRO, 2013, VAN GOSEN *et al.*, 2017). Certos ETR faltam no mercado mundial, como lantânio, európio, ítrio, neodímio, lutécio, térbio e disprósio (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Devido a esse aumento na demanda a União Europeia em seu relatório *Report on Critical Raw Materials for the EU* (EU, 2014), considera os ETR como o grupo de matérias-primas mais crítico (Tabela 1), ou seja, essenciais no uso, maior risco de fornecimento, monopólio na oferta e práticas de mineração ambientalmente insustentáveis e caras (BINNEMANS *et al.*, 2013, REID *et al.*, 2017). Para enfrentar o desafio de fornecimento de ETR, uma estratégia seria substituir terras raras críticas por metais menos críticos, como ferro e magnésio em ímãs permanentes, investimento em mineração primária sustentável de depósitos novos ou antigos e reciclagem (BINNEMANS *et al.*, 2013, GUTFLEISCH *et al.*, 2011). Porém a instalação de novas minas envolve um processo demorado e altamente complexo. Após a descoberta do local é necessário a realização de um estudo de viabilidade

que requer permissões, financiamento, construção de infraestrutura (estradas, ferrovias etc.), aquisição de tecnologia de mineração, transporte dos materiais disponíveis etc. (HURST, 2010).

Tabela 1: As aplicações e os diferentes ETR utilizados (ABRÃO, 1994, COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015, LAPIDO-LOUREIRO, 2013, ROCIO *et al.*, 2012).

Aplicações	Elementos
Catalisadores	La, Ce (Pr, Nd)
Refinamento de petróleo	
Conversor catalisador	
Aditivos de diesel	
Processamento químico	
Removedor de poluição industrial	
Cerâmicas	La, Ce, Pr, Nd, Y, Eu, Gd, Lu, Dy
Capacitores	
Sensores	
Colorantes	
Cintiladores	
Refratores	
Vidro e polimento	Ce, La, Pr, Nd, Gd, Er, Ho
Compostos para polimento	
Descolorantes/colorantes	
Vidro resistente a UV	
Imagens de Raio-X	
Magnetos	Nd, Pr (Tb, Dy)
Motores	
Discos rígidos	
Imagem de ressonância magnética	
Geradores	
Microfones e autofalantes	
Refrigeração magnética	
Ligas metalúrgicas	La, Ce, Pr, Nd, Y

Baterias de NimH	
Células de força	
Aço	
Super ligas de Al/Mg	
Fósforo	Eu, Y, Tb, Nd, Er, Gd (Ce, Pr)
Display de fósforo	
Lâmpadas fluorescentes	
Imagem médicas	
Lasers	
Fibras óticas	
Nuclear	Eu, Gd, Ce, Y, Sm, Er
Defesa	Nd, Pr, Dy, Tb, Eu, Y, La, Lu, Sc, Sm
Pigmentos	Ce, Y

2.1.2 Recursos e produção no Brasil

No começo do século passado, o Brasil chegou a ser o principal produtor mundial, explorando as areias monazíticas, nos litorais do Rio de Janeiro até o sul da Bahia, ricas principalmente em cério, lantânio e ítrio (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). Estima-se que foram exportadas 15000 toneladas para a Europa (SOUSA FILHO; SERRA, 2014). As reservas atuais no Brasil localizam-se nos estados de Minas Gerais e do Rio de Janeiro e totalizam cerca de 31 mil toneladas de metais contidos (ROCIO *et al.*, 2012).

No Brasil os depósitos minerais estão comumente associados a “placers” litorais e de rios (depósitos arenosos aluviais ou marinhos); complexo alcalina-carbonatíticos; minérios de anatásio (titânio) em rochas carbonatíticas; minérios de pirocloro (nióbio) em complexos carbonatíticos; minérios de niobotantalitas (nióbio-tantalita); minérios de zircão (zircônio); minério de cassiterita (estanho) e minérios de apatita (fósforo) (LAPIDO-LOUREIRO, 2013, ROCIO *et al.*, 2012). Estes depósitos são encontrados nos estados da região norte: AM e RO, nordeste: MA e BA, sudeste: ES, MG, RJ e SP, centro-oeste: GO e sul: PR.

As principais indústrias que utilizam produtos de terras-raras são as fabricantes de motores, turbinas eólicas, catalisadores, vidros e cerâmicas (Tabela 1). A demanda brasileira corresponde a 1% da demanda mundial (ROCIO *et al.*, 2012). Atualmente poucas empresas

estão mobilizadas para a produção de ETR, uma delas é a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e a outra a MbAC (empresa brasileira radicada no Canadá), ambas em Araxá, MG, e da Mineração Serra Verde (parte do *Mining Ventures Brasil*) em Minaçu, GO (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

2.1.3 Ocorrência geológica e importância

As ETR ocorrem em muitas rochas, ígneas, sedimentares e metamórficas. Na maioria dos depósitos de ETR os minérios dos elementos La, Ce, Pr, Y e Nd representam 80 a 90% do total encontrado. Existem em dois tipos de depósitos: primários, associados a processos ígneos e hidrotermais, e secundários, associados a processos sedimentares e de intemperismo (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). São conhecidos 245 minerais contendo ETR, como em silicatos (85); óxidos (59); carbonatos, fluorocarbonatos e hidroxilcarbonatos (42); fosfatos (26); arsenatos, sulfatos e vanadatos (19); halogenetos (6); carbonatos de urânio e silicatos de urânio (5); e boratos (3) (VAN GOSEN *et al.*, 2017). Em argilas de absorção iônica os ETR concentram-se em uma camada formada por intemperismo de rochas ricas em ETR, como granitos e carbonatitos (ABRÃO, 1994). Porém entre os de interesse comercial estão: monazita e bastnaesita (para ETR leves), xenotima (para ETR pesados), gadolinita, euxenita e apatita. Os ETR são comumente obtidos como subprodutos ou coproduto de outros bens minerais, apenas a mina de *Mountain Pass* na Califórnia (EUA) é a única a extrair exclusivamente ETR (LAPIDO-LOUREIRO, 2013, ROCIO *et al.*, 2012, TYLER, 2004).

São diversos os depósitos primários de terras-raras: os associados aos depósitos primários de carbonatitos (uma das principais rochas-mãe) ou a minérios de fósforo, titânio e nióbio em complexos alcalinos em zonas de falha. Exemplos destes depósitos são encontrados nos EUA, China, Malawi e Brasil (GO, MG e AM); associados a rochas alcalinas com elementos de forte potencial iônico, na Groelândia, Rússia, Canadá, China e EUA; associados a depósitos de ferro + ETR + cobre + ouro, na Austrália e EUA; minérios de zircônio, nióbio-tantalita e estanho (cassiterita), na região Norte do Brasil (Pitinga, AM); depósitos hidrotermais com veios poliminerálicos de quartzo, fluorita e pegmatitos, comuns em Burundi, África do Sul, EUA e Canadá; associados a depósitos superficiais (“placers”) marinhos presentes na Austrália, EUA, África do Sul, Índia e Brasil; associados a “placers” aluvionares na Malásia, Índia, EUA e China; e associados a “paleoplacers” em antigos

“placers” consolidados, ocorrem no Canadá e EUA (LAPIDO-LOUREIRO, 2013, MEHMOOD, 2018).

2.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS – SAÚDE E MEIO AMBIENTE

2.2.1 Vias de introdução e dinâmica no meio ambiente

As concentrações de ETR nos ecossistemas são influenciadas por sua tendência normal de ocorrer em concentrações diluídas na crosta terrestre e não em depósitos concentrados, e por sua solubilidade limitada nos ecossistemas aquáticos (Tabela 2). Em rios os ETR são fracionados entre partículas coloidais, suspensas, e dissolvidos na solução, sendo os dois primeiros os responsáveis pelo seu transporte e distribuição ao longo da calha (KULAKSIZ; BAU, 2013) (Tabela 2). Geralmente, a carga dos lantanídeos diminui da região dulcícola para a estuarina e para a marinha, devido à coagulação das partículas coloidais, propiciando sua sedimentação (KULAKSIZ; BAU, 2013).

A mobilidade e biodisponibilidade dos lantanídeos são influenciadas pelo pH, concentração, tipo dos ligantes orgânicos e inorgânicos, espécies e temperatura. A solubilidade dos ETR pode variar quando formam complexos com íons como nitratos, cloretos e sulfatos que são solúveis enquanto carbonatos, fosfatos e hidróxidos são insolúveis, levando a serem precipitados, com consequente diminuição da concentração do ETR na solução. No solo os compostos orgânicos desempenham um papel importante na sua distribuição, afetando a elevação de seus níveis nos horizontes de húmus e na serapilheira (KABATA-PENDIAS, 2011).

Os elementos liberados devido ação antrópica no ambiente podem ser originados das diferentes fases do ciclo de vida dos ETR que são potencialmente fontes de contaminação como mineração, processamento, uso e resíduos (VAN GOSEN *et al.*, 2017). Na mineração, os principais minérios fontes de ETR, a bastnaesita, a monazita e a xenotima contêm associados os elementos urânio e tório. O conteúdo dos minerais e os resíduos de minérios com tório e urânio representam um dos maiores desafios ambientais que devem ser gerenciados durante a mineração, processamento e fechamento de minas.

A geoquímica do tório e urânio e seus produtos de decaimento radioativo influenciam suas interações com o meio ambiente. O tório é altamente insolúvel na maioria das condições

e os meios de dispersão da fase sólida, como poeira de pilhas de rejeitos levadas pelo vento e o escoamento superficial de rejeitos em corpos d'água, devem ser evitadas em minas, o mesmo ocorre com o urânio, que em condições oxidantes, é altamente solúvel e deve ser evitado o escoamento superficial de rejeitos (VAN GOSEN *et al.*, 2017). Outros resíduos também foram identificados como compostos de enxofre (dióxido de enxofre e ácido sulfúrico) e fluoreto, que podem provocar drenagem ácida de minas (DAM) e fluorose dental e esquelética, respectivamente (HURST, 2010, MCLELLAN *et al.*, 2013).

Os impactos gerados pela mineração no ambiente do entorno podem ser avaliados através do consumo de energia elétrica ou de fontes fósseis (carvão), emissão de gases de efeito estufa, consumo e contaminação da água, impactos na saúde humana dos mineradores e população das áreas subjacentes (por exemplo, pneumoconiose ou pulmão negro), na qualidade do ecossistema, no esgotamento de recursos e armazenamento de rejeitos radioativos (THARUMARAJAH; KOLTUN, 2011).

Porém, a diminuição do impacto gerado pela mineração e processamento dos ETR pode ser alcançada pela extração de fontes secundárias, com menor impacto no ambiente (em inglês, *technospheric mining*), ou reciclagem de produtos e resíduos de ETR, que podem representar uma fonte de matéria-prima para a indústria (BINNEMANS *et al.* 2013, REID *et al.*, 2017). Jones e colaboradores (2011) propuseram ações em diferentes fases do ciclo de vida dos ETR para diminuição destes impactos: (1) reciclagem direta da sucata / resíduos, derivada dos processos de fabricação, na fase de pré-consumo; (2) mineração urbana de pós-consumo (frequentemente multi-material) e dos produtos em fim de vida (SCHÜLER *et al.*, 2011; BRUNNER, 2011); e (3) mineração em aterros antigos com resíduos urbanos e industriais que contêm ETR.

Os ETR também podem ser introduzidos no ambiente através do uso de fertilizantes fosfatados na agricultura e como ração animal (peixes, aves, porcos e gado) são vias de contaminação humana e ambiental. A utilização destes fertilizantes, em especial na China desde 1972, pode acarretar acúmulo no solo e contaminação dos ecossistemas aquáticos (DING *et al.*, 2005). Guo e colaboradores (2012) quantificaram 16 ETR em amostras de fungos comestíveis frescos, vegetais frescos (folhosos, frutos, legumes, leguminosas, couve e bulbos), cereais (milho, arroz e farinha de trigo), porco (carne e miúdos), ovos (pato conservados e frescos e galinha), frutos do mar (moluscos e crustáceos) e peixes (marinhos e dulcícolas) utilizados como alimentos na China (Tabela 2). Os autores consideraram níveis altos de contaminação os elementos com concentração entre $52,4 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e $28,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Dy,

Ce e La), como nível médio entre 18,4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ e 8,2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Er, Nd, Gd e Pr) e nível baixo entre 3,8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ e 1,2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Sm, Yb, Ho, Eu, Tb, Tm e Lu). A média total foi de 242 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, indicando que as concentrações de ETR nos alimentos analisados foram relativamente baixas. A ingestão alimentar de óxidos de terras raras foi estimada, para um adulto chinês médio, pelo *Chinese National Nutrition and Health Survey*, em 2002, como sendo a média de 133 μg , a mediana de 17,8 μg e o percentil 90 de 156 μg (GUO *et al.*, 2012).

Li e colaboradores (2013) realizaram avaliação de risco à saúde humana em uma região de mina na China e obtiveram resultados que indicaram que o consumo de vegetais da região não excedeu os valores de ingestão diária de ETR (100-110 $\mu\text{g.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) para adultos e crianças, porém a exposição em longo prazo a ETR pelo consumo de alimentos deve ser monitorada.

Tabela 2: Valores de ETR em águas superficiais, crosta terrestre, solo em mina e alimentos.

Amostras/ Concentração ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Rio Rhine ¹	Rio Rhine ²	Crosta terrestre ³ g.t ⁻¹	Solo em mina - China ⁴	Alimentos - China ⁵
La	0,0189	0,0524	19	37,4	28,9
Ce	0,00378	0,0185	44	64,7	29,5
Pr	0,00104	0,00318	5,6	6,67	8,2
Nd	0,00504	0,0139	24	25,1	12,4
Sm	0,00359	0,00704	6,5	4,94	3,8
Eu	0,000387	0,000753	1,0	0,98	1,7
Gd	0,0053	0,00338	6,3	4,38	11,7
Tb	0,000305	0,000445	1,0	0,58	1,4
Dy	0,00213	0,00254	4,3	3,93	52,4

Ho	0,000528	0,00049	1,2	0,830	1,8
Er	0,00181	0,00132	2,4	2,42	14,4
Tm	0,000283	0,000161	0,3	0,35	1,3
Yb	0,0022	0,000975	2,6	2,32	1,9
Lu	0,000389	0,000191	0,7	0,35	1,2

Nota: 1 – fração dissolvida (< 10 kDA), Kulaksiz e Bau, 2013; 2 – coloide + nanoparticulado, Kulaksiz e Bau, 2013; 3 – Abrão, 1994; 4 – Wei *et al.*, 1991 citado em Liang *et al.*, 2014; 5 – diversos alimentos, Guo *et al.*, 2012.

2.2.2 Efeitos de ETR em organismos vivos

Estudos realizados sobre os efeitos dos ETR em animais (principalmente Ce, La e Gd) foram realizados usando como substituto ou antagonista de Ca^{2+} em reações celulares em membranas. As ETR podem ocupar os sítios de ligação de grupos aniônicos da membrana, carregados negativamente, nos mucopolissacarídeos ou a um complexo mucopolissacarídeo/proteína. Também podem se ligar a grupos fosfatos polares ou a camada lipídica das membranas, e interferir ou inibir o transporte de sódio e manganês na membrana (BROWN *et al.*, 1990, DAS *et al.*, 1988).

Pagano e colaboradores (2015 a e b) realizaram uma revisão sobre a influência dos ETR na saúde animal e humana. A maioria dos estudos reportados com animais foi realizada com ratos e camundongos (Tabela 3 do artigo), em períodos curtos, a maioria de 1 a 3 meses, com observações de múltiplos efeitos, como estresse oxidativo, inflamações e danos a tecidos (fígado, pulmões e rins). Um dos estudos citados foi o de Feng e colaboradores (2006) que estudaram os efeitos da exposição crônica de lantânio nas funções cerebrais pela observação do desempenho comportamental, distribuição elementar no cérebro e alterações neuroquímicas em ratos. A dose de cloreto de lantânio usada foi a de segurança específica e a mais baixa para o tratamento da falência crônica renal humana (fármaco Fosreol, carbonato de lantânio). Os resultados indicaram que a exposição crônica ao lantânio em ratos prejudica a capacidade de aprendizado e memória por competir pelas distribuições do Ca e Zn, alteração dos níveis de enzimas e neurotransmissores no cérebro e efeitos neurológicos.

ETR são utilizados em ração animal, com aumento de crescimento, da reprodução, da ingestão de alimento, da digestibilidade de nutrientes, da taxa de conversão alimentar, de produção de leite e carne e de postura de ovos (ABEDELMOUR *et al.*, 2019). He e Rambeck (2000) verificaram os efeitos de cloretos de La, Ce e Pr sobre a criação de porcos. Os autores utilizaram 14 porcos com 17,3 kg de peso e administraram 150 mg.kg^{-1} de ração com 38,0% de $\text{LaCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, 52,1% de $\text{CeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, 3,0% de $\text{PrCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ e 6,8% de cloretos de outros elementos de terras raras e verificaram aumento de peso (19% por dia), taxa de conversão em biomassa ($> 10\%$) e ausência de La e Ce na carne e órgãos. Os efeitos podem ser atribuídos a melhor digestibilidade e utilização de nutrientes na dieta, através de grupos bacterianos no intestino, atividades estimulantes dos hormônios do crescimento e T3 e que La poderia estar afetando as atividades dos hormônios ou enzimas inibindo ou substituindo o cálcio.

Quanto as exposições humanas aos ETR estas podem ser de origem ocupacional (exposição à poeira ou névoas na fabricação de produtos, mineração, craqueamento de petróleo e projeção de filmes), como a pneumoconiose e doença pulmonar intersticial (RIM *et al.*, 2013, USEPA, 2012), ambiental (mineração e drenagem ácida), como a presença de ETR no cabelo de moradores locais e trabalhadores de minas (TONG *et al.*, 2004, WEI *et al.*, 2013) ou doenças medicamentosas (Gd em contrastes de ressonância) com o aparecimento de Fibrose sistêmica nefrogênica (FSN) (BERNSTEIN *et al.*, 2012). Os mecanismos observados em relação aos ETR têm relatado reatividade redox, produção pró-citocina inflamatória, formação de espécies reativas de oxigênio (EROs), peroxidação lipídica e modulação de atividades antioxidantes (PAGANO *et al.*, 2015 a).

A presença de 16 ETR foi observada no cabelo de crianças de 11 a 15 anos na China que moravam em áreas ao redor de minas que explorava ferro, ETR e nióbio. Tong e colaboradores (2004) compararam estes resultados com amostras de áreas afastadas da mina. Seis ETR apresentaram valores maiores do que o controle, amostras La: $0,14\text{--}6,93 \text{ mg.g}^{-1}$; Nd: $0,09\text{--}5,27 \text{ mg.g}^{-1}$; Gd: $12,2\text{--}645,6 \text{ ng.g}^{-1}$; Lu: $0,2\text{--}13,3 \text{ ng.g}^{-1}$; Y: $0,03\text{--}1,27 \text{ mg.g}^{-1}$; Sc: $0,05\text{--}0,30 \text{ mg.g}^{-1}$, e controles: La: $0,04\text{--}0,40 \text{ mg.g}^{-1}$; Nd: $0,04\text{--}0,32 \text{ mg.g}^{-1}$; Gd: $8,3\text{--}64,6 \text{ ng.g}^{-1}$; Lu: $0,4\text{--}3,3 \text{ ng.g}^{-1}$; Y: $0,03\text{--}0,29 \text{ mg.g}^{-1}$; Sc: $0,11\text{--}0,36 \text{ mg.g}^{-1}$. Os autores consideraram estas crianças um grupo de risco que deveria ser monitorado. Wei e colaboradores (2013) também analisaram lantanídeos e ítrio (Y) em cabelo de moradores locais de uma mina de ferro-ETR com exploração a céu aberto. Foram coletados cabelo de moradores locais de 33 mulheres e 27 homens, de 20 mulheres e 21 homens na área controle e 4 mulheres e 13 homens trabalhadores da mina. A idade variou entre 11 e 77 anos. Os

resultados mostraram que as mulheres moradoras locais apresentaram maior concentração de lantanídeos + Y do que as do controle, exceto para Pr, Nd e Er, e que as concentrações de Eu e Tm eram significativamente diferentes nas duas áreas. A sequência decrescente dos valores foi de Ce > La > Nd > Pr > Y > Sm > Er > Gd > Dy > Eu > Yb > Tb > Ho > Tm > Lu. Os resultados demonstraram que o cabelo dos homens estava mais contaminado do que das mulheres. Estes resultados indicam contaminação ambiental (água, ar e solo) proveniente das atividades da mina.

Muitas espécies de vegetais apresentam ETR naturalmente, independentemente das espécies ou variedades, e dos ambientes. A distribuição das concentrações nas estruturas dos vegetais segue uma sequência decrescente da raiz > parte aérea (haste, caule, folhas e frutos), sendo este transporte na forma solúvel realizado principalmente através do xilema (ADITYA, 2016). Podem promover crescimento e desenvolvimento de culturas vegetais em baixíssimas concentrações ou provocando toxicidade e comprometimento funcional em altas concentrações (BARRY; MEEHAN, 2000). Podem ser acumulados ou excluídos de partes aéreas dependendo da espécie vegetal, promovem a germinação das sementes e o desenvolvimento das raízes, o aumento da biomassa e asseguram a qualidade dos frutos (ZHANG *et al.*, 2013). Na biota do solo os ETR podem não afetar alguns grupos de organismos em baixas ou moderadas concentrações, como Carabidae e Dermaptera, mas reduzem suas populações em altas e extremas concentrações. Alguns grupos como, Formicidae e Hemiptera não foram afetados, apresentando alta tolerância em altas e extremas concentrações (LI *et al.*, 2010).

Pagano e colaboradores (2015 a, b) concluíram que os ETR mais estudados foram Ce, La e Gd, estando os restantes dos ETR pouco estudados. Estudos de caso controle e coorte de doenças ocupacionais são necessários para a determinação de doenças originárias de longa exposição e mortalidade. As doenças ambientais deveriam ser monitoradas não apenas em áreas de mineração, mas também em áreas de refino de petróleo. O uso de ETR na alimentação animal e como fertilizantes deveriam ter estudos de longa duração para averiguação de sua segurança.

2.3. ELEMENTOS TERRAS RARAS ESTUDADOS NESTE PROJETO

2.3.1 Samário

Samário é o quarto ETR mais abundante ($6,5 \text{ g.t}^{-1}$, Tabela 1) e é amplamente utilizado em fertilizantes agrícolas, na síntese de materiais de ímãs (Tabela 1) e em analgésicos para pacientes com tumor (ZHANG *et al.*, 2014). Poucos estudos sobre a toxicidade de samário estão disponíveis na literatura (RIM *et al.*, 2013, ZHANG *et al.*, 2014).

Rim e colaboradores (2013) fornecem dados sobre a quantidade total de samário em adultos que seria de aproximadamente $50 \mu\text{g}$, principalmente no fígado e rins, e $8 \mu\text{g.L}^{-1}$ dissolvido no sangue. Sais insolúveis de samário não são tóxicos, e os solúveis são apenas levemente tóxicos, se ingerido, apenas 0,05% é absorvido pela corrente sanguínea (45% vão para o fígado e o mesmo valor para os ossos, onde é depositado na superfície), o restante é excretado.

Zhang e colaboradores (2014) expuseram camundongos machos por 90 dias a soluções de nitrato de samário (nas concentrações 0, 5, 50, 500 e 2000 mg.L^{-1}) que foram ofertadas *ad libitum*. Foram analisados os níveis hormonais sexuais (testosterona e hormônio luteinizante), coeficientes de órgãos testiculares, tubulemorefologia testicular seminiforme, morfologia das células espermatogênicas, e taxas de apoptose. Os resultados indicaram toxicidade reprodutiva masculina dos camundongos expostos a alta dose de Sm (2000 mg.L^{-1}). Foi observado destruição de estruturas fisiológicas e funcionais, desorganização das células espermatogênicas, diminuição da quantidade de espermatozoides, aumento da apoptose por dose no tecido testicular, edema e vacuolização mitocondrial.

Mexilhões da espécie *Dreissena polymorpha* foram expostos a concentrações (10, 50, 250 and $1250 \mu\text{g.L}^{-1}$) de Sm por 28 dias, O objetivo do estudo era observar a expressão gênica dos antioxidantes superóxido dismutase (SOD) e catalase (CAT); os detoxicantes metalotioneína (MT) e glutatona-S-transferase (GST); o metabolismo da citocromo c oxidase 1 (CO1) e proliferação celular da ciclina D (Cyc D). Também foram examinadas a peroxidação lipídica (LPO), quebra de cadeia do DNA (DSB), GST e prostaglandina ciclo-oxigenase (COX). Os resultados mostraram um aumento, dependente da concentração do nível de Sm, no tecido mole dos mexilhões (alcançando 47 mg.kg^{-1} de peso úmido – $p < 0,0001$, em mexilhões expostos a $1250 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Sm). A CAT diminuiu, mas não modulou significativamente as expressões da SOD e da MT. A GST, o CO1 e a CO3 foram regulados por Sm^{3+} Cyc D. Atividade

des de biomarcadores não mostraram dano oxidativo, como evidenciado pela LPO, enquanto a atividade da COX diminuiu e a quebra da fita de DNA os níveis foram alterados, sugerindo que Sm tem efeitos anti-inflamatórios e genotóxicos. Análise fatorial revelou que os principais biomarcadores impactados pelo Sm eram LPO, CAT, CO1 e COX (HANANA *et al.*, 2018).

Em estudo com organismos aquáticos foi observado precipitação dos ETR nos meios de ensaio de toxicidade (BLINOVA *et al.*, 2018). O valor de pH de precipitação em NO_3^- é de 6,92 e na relação $(\text{OH}^-/\text{ETR}^{3+}) = 0,4$ em NO_3^- é de 7,08. Abaixo destes valores o Sm está dissolvido na solução. É o ETR com menor valor de precipitação entre os três estudados. Estes valores de pH em NO_3^- são importantes na preparação das soluções-teste, a partir da solução-estoque solubilizada em HNO_3 , para que a biodisponibilidade não seja prejudicada (ABRÃO, 1994, BLINOVA *et al.*, 2018).

Sneller e colaboradores (2000) identificaram que entre os ETR, samário foi um dos que apresentavam valores suficientes de ensaios ecotoxicológicos (MAP - máxima adição permissível, obtidos em ensaios agudos e crônicos) e valores de *background* (química ambiental) na literatura que propiciaram a obtenção de valores de Concentração Máxima Permissível (CMP), que representam os riscos potenciais da substância no ecossistema, ou seja, a concentração da substância deve estar igual ou abaixo da CMP. Para água doce, o valor sugerido dissolvido é de $8,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ e para salgada, $0,42 \mu\text{g.L}^{-1}$, para sedimento em água doce, $2,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, e salgada $0,15 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Com os mesmos dados ecotoxicológicos foi possível o cálculo dos valores de Concentração Negligenciável (CN), calculado pela divisão dos MAP/100 somada ao valor de *background*, que são usados quando o elemento está em mistura no ambiente, quando podem ocorrer interações aditivas ou sinérgicas (SNELLER *et al.*, 2000). A concentração da substância na mistura deve estar igual ou abaixo da CN (CROMMENTUIJN *et al.*, 2000, SNELLER *et al.*, 2000). Para água doce, o valor sugerido dissolvido é de $0,64 \mu\text{g.L}^{-1}$ e para salgada, $0,005 \mu\text{g.L}^{-1}$, para sedimento em água doce, $30,9 \mu\text{g.L}^{-1}$, e salgada $8,9 \mu\text{g.L}^{-1}$.

2.3.2 Lantânio

É o primeiro da série dos lantanídeos e o mais eletropositivo dos ETR, é trivalente e possui propriedades químicas semelhantes aos elementos alcalino-terrosos (DAS *et al.*, 1988). Possui características químicas e físicas em comum com o cálcio, especialmente o raio iônico de La ($8,5 \times 10^{-2}$) é muito próximo ao do Ca^{2+} ($9,2 \times 10^{-2}$). O lantânio reage com componentes

do tecido como nucleoproteínas, aminoácidos, fosfolipídios, enzimas e intermediários metabólicos e pode precipitar o DNA em *in vitro* e se ligam às proteínas séricas.

Sua ação é principalmente mediada pelo deslocamento ou substituição de cálcio em diferentes funções celulares e também sua alta afinidade para grupos fosfato de macromoléculas biológicas. La^{3+} normalmente impede o fluxo de Ca^{2+} e compete por locais de ligação disponíveis (DAS *et al.*, 1988). Em consequência, La pode interagir com muitos fatores biológicos dependentes de Ca, resultando em toxicidade ou função prejudicada.

Li e colaboradores (2018) determinaram a toxicidade do lantânio, um dos elementos de terras raras mais comumente usados em ensaios, em cinco invertebrados representativos do solo, com duração de 3 e 4 semanas, relacionando a concentração total com a biodisponibilidade e avaliando o fator de bioconcentração em minhocas. Nas minhocas a concentração total foi analisada no indivíduo inteiro. O reagente utilizado foi $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e as concentrações testadas para a minhoca *Eisenia andrei*, o enquitreídeo *Enchytraeus crypticus* e o isópodo *Porcellio scaber* foram 0, 12,4, 37,0, 111, 333, 1000, 3333, 10000 mg La.kg^{-1} de solo seco, e para o colembola *Folsomia candida* e o oribatídeo *Oppia nitens* as concentrações de 0, 156, 313, 625, 1250, 2500, 5000 mg La.kg^{-1} de solo seco. A concentração de La no solo dopado foi analisada em três frações: a total, a extraível com CaCl_2 0,01 M e a intersticial. Os resultados foram expressos em CL50 para a sobrevivência e CE50 e CE10 para reprodução. A toxicidade foi relacionada ao total de concentrações extraíveis com CaCl_2 0,01 M e água intersticial no solo LUFA 2.2 padrão, e nas minhocas as concentrações corporais. A absorção de La no solo LUFA 2.2, atingiram a saturação em $> 1000 \text{ mg La.kg}^{-1}$ de solo seco. O crescimento do isópodo foi o parâmetro mais sensível [CE50 = 312 mg La.kg^{-1} de solo seco (intervalo de confiança de 95%: 5,6-619)], seguido da minhoca [CE50 = 529 mg La.kg^{-1} de solo seco (295-762)], do enquitreídeo [CE50 = 1010 mg La.kg^{-1} de solo seco ($> 377 < 3133$)], do colembola [CE50 = 1220 mg La.kg^{-1} de solo seco (1180-1250)] e da reprodução do ácaro oribatídeo [CE50 = 1500 mg La.kg^{-1} de solo seco (1250-1750)]. As concentrações de CE50 relacionadas com as concentrações extraíveis de CaCl_2 variaram entre 1,3 (0,046-2,6) e 15,6 (5,6-25,7) mg La.kg^{-1} de solo seco, enquanto as CE50 obtidas na água intersticial foram de 3,5 mg.L^{-1} e 10,2 mg.L^{-1} para os colembola e oribatídeos, respectivamente. A absorção de La pelas minhocas aumentou linearmente com o aumento da concentração de exposição com fatores de bioacumulação (BCF) variando entre 0,04 e 0,53 (média \pm EP: $0,24 \pm 0,032$), sugerindo potencial limitado para transferência na cadeia alimentar. As CE50 dos efeitos sobre a

reprodução da minhoca relacionada às concentrações internas foi de 184 (61-301) mg La.kg⁻¹ de peso corporal seco.

O valor de pH de precipitação em NO₃⁻ é de 7,82 e na relação (OH⁻/ETR³⁺) = 0,4 em NO₃⁻ é de 8,23. Abaixo destes valores o La está dissolvido na solução. É o ETR com maior valor de precipitação entre os três estudados. Estes valores de pH em NO₃⁻ são importantes na preparação das soluções-teste, a partir da solução-estoque solubilizada em HNO₃, para que a biodisponibilidade não seja prejudicada (ABRÃO, 1994, BLINOVA *et al.*, 2018).

Lantânio também apresentou valores de MAP e de *background* na literatura que permitiram o cálculo dos valores de CMP para o elemento dissolvido, para água doce de 10,1 µg.L⁻¹ e para salgada, 1,01 µg.L⁻¹, para sedimento em água doce, 4,7 µg.L⁻¹, e salgada 0,51 µg.L⁻¹. Os valores de CN para o elemento dissolvido, para água doce de 0,18 µg.L⁻¹ e para salgada, 0,02 µg.L⁻¹, para sedimento em água doce, 83,6 µg.L⁻¹, e salgada 48,8 µg.L⁻¹ (SNELLER *et al.*, 2000).

2.3.3 Neodímio

Representa 18% dos metais do grupo de ETR. Provavelmente devido à semelhança com o Ca²⁺, o Nd³⁺ é utilizado em fertilizantes para promover o crescimento vegetal (TAKEHARA *et al.*, 2015). A concentração de Nd no meio ambiente é na ordem de ng.L⁻¹: 2,8 ng.L⁻¹ na água do mar (TAI *et al.*, 2010), 0,76-15 ng.L⁻¹ em água da chuva, 16,9 ng.L⁻¹ em cachoeira, 58 ng.L⁻¹ na fase aquosa do solo e 84,9 ng.L⁻¹ em água corrente (KABATA: MUKHERJEE, 2007 citado em FREITAS *et al.*, 2020)

Freitas e colaboradores (2020) estudaram os efeitos de Nd em mexilhões da espécie *Mytilus galloprovincialis*, expostos a concentrações de 2,5, 5, 10, 20, 40 mg.L⁻¹ de Nd durante 20 dias. Os efeitos estudados foram biomarcadores relacionados ao estresse oxidativo, equilíbrio redox e *status* metabólico com ensaio semi-estático com troca semanal de água do mar. Os biomarcadores foram analisados em todo o tecido do animal. Foi avaliada a capacidade metabólica (atividade do sistema de transporte de elétrons, ETS), reservas de energia (conteúdo de glicogênio, GLY; proteína total PROT), defesa antioxidante e biotransformação (atividades da superóxido dismutase, SOD; catalase, CAT; glutaciona peroxidase, GPx; glutaciona S-transferases, GSTs), dano celular (níveis de peroxidação lipídica, LPO) e balanço redox (razão entre marcadores de glutaciona reduzida e glutaciona oxidada, GSH / GSSG). Os resul-

tados obtidos de bioacumulação mostraram que Nd aumentou nos tecidos dos organismos com o aumento do gradiente de exposição, com diferenças significativas entre todas as condições testadas, embora os valores de FBA não fossem diferentes entre as concentrações-teste. Os autores atribuíram este fato a um esforço dos mexilhões em limitar a bioacumulação do Nd. Exceto para a menor concentração testada (2,5 mg.L⁻¹), os mexilhões aumentaram significativamente sua capacidade metabólica em comparação com os organismos no controle, e os altos valores de transporte de elétrons do sistema de transporte (ETS) não variou entre os tratamentos e o controle, explicando os valores semelhantes de FBC em concentrações superiores a 2,5 mg.L⁻¹. Devido a estas taxas metabólicas, os mexilhões apresentaram glicogênio (GLY) baixo comparado ao controle, porém o conteúdo de proteína (PROT) foi mantido independentemente da concentração de exposição. Provavelmente os mexilhões não usaram PROT como reservas de energia para os mecanismos de defesa, nem aumentaram a produção de enzimas para evitar o estresse causado por Nd. A atividade de catalase (CAT) aumentou significativamente nas maiores concentrações 5,0, 10 e 40 mg.L⁻¹. As enzimas antioxidantes não tiveram suas atividades aumentadas com o aumento das concentrações, mostrando capacidade limitada de aumentar a atividade de GSTs nas concentrações mais altas (20 e 40 mg.L⁻¹). Os níveis de peroxidação lipídica (LPO) aumentaram significativamente nos organismos expostos em comparação ao controle, sem diferenças significativas entre as exposições. A razão entre glutathiona reduzida (GSH) e oxidada (GSSG) foi significativamente menor nos mexilhões expostos, sem diferenças significativas entre as exposições, o que revela que o conteúdo de GSH diminuiu enquanto o GSSG aumentou, indicando perda de homeostase redox nos organismos expostos e alta demanda por GSTs. Em relação aos sistemas de defesa os autores concluíram: a indicação de alta toxicidade do Nd, nas concentrações mais altas, que pode levar a um aumento da atividade da SOD na menor concentração testada, com inativação nas mais altas, inibição de GPx nos mexilhões expostos ao Nd, diminuição de GSTs nas maiores concentrações e ativação da CAT nos organismos expostos.

O valor de pH de precipitação em NO₃⁻ é de 7,31 e na relação (OH⁻/ETR³⁺) = 0,4 em NO₃⁻ é de 7,40. Abaixo destes valores o Nd está dissolvido na solução. Estes valores de pH em NO₃⁻ são importantes na preparação das soluções-teste, a partir da solução-estoque solubilizada em HNO₃, para que a biodisponibilidade não seja prejudicada (ABRÃO, 1994, BLINOVA *et al.*, 2018).

Neodímio também apresentou valores de MAP e de *background* na literatura que permitiram o cálculo dos valores de CMP para o elemento dissolvido, para água doce de 1,8

$\mu\text{g.L}^{-1}$ e para salgada, $0,86 \mu\text{g.L}^{-1}$, para sedimento em água doce, $7,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, e salgada $0,48 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os valores de CN para o elemento dissolvido, para água doce de $1,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ e para salgada, $0,86 \mu\text{g.L}^{-1}$, para sedimento em água doce, $7,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, e salgada $0,48 \mu\text{g.L}^{-1}$ (SNELLER *et al.*, 2000).

2.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS E ECOTOXICOLOGIA

2.4.1 Ecotoxicologia aquática

A ecotoxicologia aquática estuda os efeitos de compostos químicos e outros xenobióticos sobre os organismos aquáticos avaliando a sobrevivência (letalidade, crescimento, desenvolvimento), reprodução, fisiologia e comportamento. Os ensaios ecotoxicológicos são utilizados para avaliar as respostas dos organismos da coluna d'água ou dos sedimentos de ambientes de água doce, estuarina ou marinha às concentrações e ao tempo de exposição aos agentes químicos necessárias para produzir um efeito pré-determinado. Os efeitos podem ser avaliados através do número de organismos mortos, alterações no tamanho e peso ou porcentagem de inibição de enzima (COSTA *et al.*, 2008).

Os organismos-teste utilizados devem pertencer a diferentes níveis tróficos de a cadeia alimentar, como produtores ou autótrofos como algas, outros vegetais e bactérias autótrofas, os consumidores ou heterótrofos com diferentes níveis de acordo com a distância do nível produtor (primários – protozoários, rotíferos, secundários – crustáceos, moluscos, vermes, equinodermas, terciários – peixes, anfíbios, insetos e etc) e decompositores, que garantem a degradação de substâncias orgânicas em substâncias simples, como bactérias (DOMINGUES; BERTOLETTI, 2008).

Os ensaios de toxicidade podem ser utilizados para a determinação da toxicidade de agentes químicos, efluentes líquidos ou lixiviados de resíduos sólidos, estabelecimento de critérios e padrões de qualidade das águas (CONAMA, 2005, 2011), estabelecimento de limites máximos de lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos, avaliação da necessidade de tratamento de efluentes líquidos para descarte, avaliação da qualidade da água, avaliação da toxicidade relativa de diferentes substâncias, avaliação da sensibilidade relativa dos organismos aquáticos, participação em programas de monitoramento ambiental e avaliação de impacto ambiental (ARAGÃO; ARAÚJO, 2008).

González e colaboradores (2014), Hermann e colaboradores (2016) e Khan e colaboradores (2016) em seus artigos de revisão de ecotoxicidade aquática com ETR observaram que a maioria dos estudos foram realizados com La e Ce em comparação com os demais, e os organismos utilizados: foram artrópodes, algas e peixes. Os autores constataram que a sensibilidade das espécies de organismos e os diferentes tipos de água de diluição utilizados nos ensaios influenciaram nos resultados observados. A composição das águas de diluição, com precipitação maior dos ETR devido sua baixa solubilidade quando associados com ligantes como fosfatos, hidróxidos e carbonatos, especialmente nos ETRP, o pH e a dureza influenciam na toxicidade, resultando em toxicidade similar entre os ETR. Na ausência de fosfatos e com resultados baseados nas concentrações nominais a toxicidade aumenta com o aumento do número atômico dos ETR (GONZÁLEZ *et al.*, 2014, HERMANN *et al.*, 2016, KHAN *et al.*, 2016). Efeitos avaliados com base nas concentrações totais (nominais) e reais (analisadas), podem subestimar os valores da toxicidade, explicando as grandes diferenças entre valores nominais e mensuráveis obtidos (BLINOVA *et al.*, 2018).

Para a seleção de um organismo-teste para ensaios ecotoxicológicos alguns fatores devem ser considerados: organismos sensíveis a uma diversidade de contaminantes; com sensibilidade constante que possibilite a obtenção de resultados precisos e com boa repetibilidade e reprodutibilidade; biologia conhecida, como reprodução, hábitos alimentares, fisiologia e comportamento; técnicas de cultivo conhecidas; pequeno porte e ciclo de vida não muito longo; espécies abundantes e disponíveis; espécies autóctones, importantes para a estrutura e funcionamento das biocenoses; distribuição geográfica ampla; com estabilidade genética possibilitando a obtenção de lotes uniformes de organismos, como partenogênicos; representante de um nível trófico (DOMINGUES; BERTOLETTI, 2008).

2.4.1.1 *Daphnia similis* Claus, 1876 (Cladocera, Daphniidae)

Os microcrustáceos da ordem Cladocera são muito utilizados como organismos-teste em ensaios de ecotoxicologia devido à sua disponibilidade, estabilidade taxonômica e sensibilidade (Figura 1). São bioindicadores importantes, porque ingerem contaminantes dissolvidos e sólidos pelas brânquias e sistema digestivo (LINGOTT *et al.*, 2016). Ocorrem em diferentes nichos dos ecossistemas aquáticos, com espécies planctônicas, perifíticas e bentônicas e com características que os tornam apropriados para uso em ensaios de ecotoxicidade aquática, tais como, tamanho pequeno, sensibilidade a uma grande variedade de

substâncias tóxicas, ampla distribuição, reprodução partenogenética, técnicas de cultivo conhecidas, ninhadas maiores, densidade populacional alta e taxas de crescimento populacionais altas (SARMA; NANDINI, 2006).

Figura 1- Microcrustáceo dulcícola da espécie *Daphnia similis*. Foto: Tamine Roldão.



Barry e Meehan (2000) realizaram ensaios de toxicidade aguda e crônica com *Daphnia carinata* com La. Foram utilizados três tipos de água de diluição: meio de crescimento (MC) em experimento crônico, água dura (ASTM) e água de torneira filtrada (AT) em ensaios agudos e crônicos. As CE50, 48 h obtidas em cada meio foram: MC = 49,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, ASTM = 43,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e AT = 1180,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Os autores concluíram que a toxicidade aguda do La foi fortemente dependente do meio utilizado e que pode estar relacionada: a dureza do carbonato; o cálcio total que em excesso no meio pode competir diretamente com os íons La por locais de ligação reduzindo a toxicidade do lantânio. A mortalidade foi um indicador mais sensível do que o crescimento ou reprodução nos experimentos crônicos, com 100% de mortalidade na concentração nominal de 600 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em quatro dias e 100% a 400 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no sexto dia de ensaio. La causou um aumento transitório na fecundidade dos organismos sobreviventes em concentrações até 57 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Na ecdise onde existe uma absorção ativa de cálcio pode haver troca nos sítios de ligação pelo La em preferência ao cálcio, causando interferência no ciclo normal de muda.

Lingott e colaboradores (2016) realizaram experimentos com *D. magna* para investigar diferentes rotas de captação de Gd via meio de cultivo (Elendt-M4, dopado com 100 mg Gd.L^{-1}) e/ou alimento, algas unicelulares da espécie *Scenedesmus subspicatus* cultivadas em meio WC com 50 mg Gd.L^{-1} de concentração nominal e 28 mg Gd.L^{-1} , estimada pela adição de CO_2 pela aeração e volume total de meio. Intensidades aumentadas de Gd foram encontradas no corpo inteiro com sinais mais altos na área de cabeça e intestinos, demonstrando que a absorção ocorre no sistema digestivo e também através da pele e das

brânquias pelo contato direto com o Gd no meio de cultivo. No experimento de absorção com a alga a distribuição do Gd mostrou intensidades aumentadas nos vários filamentos, devido ao aumento da fixação de Gd nesses pontos. Após três dias em meio sem Gd as intensidades diminuíram para um décimo do valor inicial. O experimento de ingestão da alga foi realizado com meio não contaminado e foi observada intensidade aumentada apenas no intestino, demonstrando que a contaminação também pode ser por alimento.

Vukov e colaboradores (2016) estudaram o efeito toxicológico do disprósio em *Daphnia pulex* em ensaios agudos de quatro dias. O meio testado tinha dureza intermediária (60 mg CaCO₃ mg.L⁻¹) e pH 7,8. A CL50, 48 h = 3,0 (2,8–3,2) µM. As concentrações de Dy dissolvido foram menores que o total (não filtrado), indicando precipitação, principalmente em concentrações mais altas. Da mesma forma, o pH baixo foi associado à redução da toxicidade. *D. pulex* foi resistente à toxicidade de Dy.

Blinova e colaboradores (2018) estudaram a toxicidade aguda e crônica de nitratos de La, Ce, Pr, Nd e Gd em *D. magna*. Os meios utilizados foram três artificiais (AFW) e duas águas superficiais de lagos. As concentrações-testes nominais foram 6,25, 12,5, 25 and 50 mg.L⁻¹ para os ensaios agudos de 48 h. Os organismos sobreviventes dos ensaios agudos foram transferidos para meio sem ETR e deixados durante 15 dias, com contagem diária de mortalidade e produção de filhotes. O ensaio crônico teve duração de 21 dias, nas concentrações de 0,01, 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 mg ETR.L⁻¹. Foram medidos na coluna d'água a concentração total (fração dissolvida, coloidal e/ou acumuladas pelas algas) de cada elemento testado nos diferentes meios, sem organismos (apenas Ce, Gd e Nd nas concentrações 1 e 25 mg.L⁻¹) e após o término dos ensaios em 24, 48 e 72 h. A formação de complexos, provavelmente carbonatos, que precipitaram foram observados nas concentrações-teste maiores, chegando a 80% nos ensaios agudos em todos os meios após três dias, nenhuma precipitação foi observada nos experimentos sem organismos. As CE50 obtidas no meio AFW consideraram os valores nominais: La = 31,1 ± 9,1 mg.L⁻¹, Ce = 26,3 ± 3,5 mg.L⁻¹, Pr = 23,8 ± 0,2 mg.L⁻¹, Nd = 20,8 ± 3,8 mg.L⁻¹ e Gd = 18,5 ± 0,9 mg.L⁻¹. Os valores encontrados nos dois lagos foram iguais, CE50 = > 50 mg.L⁻¹. Estes valores demonstram toxicidade moderada a baixa, sendo Gd o mais tóxico. Os valores máximos e mínimos obtidos nas análises dos ETR na coluna d'água *versus* nominais tiveram diferença de até 5 vezes, sendo mais tóxicas para AFW, CE50 = 0,2 – 1,5 mg.L⁻¹ e nos lagos, CE50 = > 0,2 mg.L⁻¹. Os autores consideram que os resultados dos testes agudos não são confiáveis e de baixa relevância ecológica, devido à rápida precipitação dos complexos dos ETR, diferença entre

replicatas, e tempo curto de ensaio, e que não devem ser considerados em avaliações de risco. Os resultados obtidos nos ensaios crônicos demonstraram mortalidade dos organismos após três dias em concentrações-teste onde não ocorreu mortalidade nos ensaios agudos. Os valores nominais obtidos de CE50 (mínimo – máximo) na amostra do lago foram: La = 0,46 mg.L⁻¹ (0,38-0,53), Ce = 0,3 mg.L⁻¹ (0,23-0,36), Pr = 0,29 mg.L⁻¹ (0,21-0,38), Nd = 0,31 mg.L⁻¹ (0,21-0,44), Gd = 0,49 mg.L⁻¹ (0,35-0,52). A reprodução foi diferente nas concentrações maiores, 0,25 e 0,50 mg.L⁻¹, com atraso de 1-3 dias em relação ao controle. Os autores com base nos dados obtidos consideraram que os mecanismos de toxicidade dos lantanídeos são semelhantes, funcionando como um grupo uniforme com modo aditivo de toxicidade, até que novos estudos sejam realizados.

2.4.2 Ecotoxicologia terrestre

2.4.2.1 *Lactuca sativa* L. (Asterales, Asteraceae)

Resultados de fitotoxicidade têm sido cada vez mais utilizados para avaliar a toxicidade de solos contaminados. As plantas são consideradas organismos chave, pois dependem da composição do solo. Alterações no seu crescimento e em diferentes processos fisiológicos e metabólicos podem refletir deficiência de água, de nutrientes ou toxicidade, pela presença de substâncias tóxicas. Portanto ensaios de fitotoxicidade podem oferecer uma alternativa viável a outros ensaios de ecotoxicidade (WARNE *et al.* 2008), embora não haja consenso para qual dos resultados comumente analisados sejam os ideais, medições de crescimento de raízes e/ou germinação (GYURICZA *et al.*, 2010).

Diferentes espécies de planta são utilizadas em ensaios de ecotoxicidade, a alface é um modelo de planta terrestre bastante utilizada por apresentar alta sensibilidade a diferentes substâncias, facilidade de cultivo, baixo custo e um rápido e homogêneo crescimento em condições distintas de potencial osmótico e pH (SIMÕES *et al.*, 2013, TORRES *et al.*, 2018).

A absorção dos ETR pode ocorrer nas raízes e/ou folhas, por meio dos estômatos e cutícula (EL-RAMADY, 2010), após a absorção os ETR podem ser transportados na planta sendo a redistribuição afetada por uma série de características que as plantas possuem (BRIOSCHI *et al.*, 2013) podendo ser comprovada pela análise das diferentes partes, caule, folhas, flores e grãos (WANG *et al.*, 2011).

Andersen e colaboradores (2016) realizaram ensaios de toxicidade com 10 espécies de

plantas (repolho, cenoura, milho, pepino, alface, aveia, cebola, soja tomate e forrageira) expostas a diferentes concentrações de óxido de nano-cério ($nCeO_2$) nas concentrações 0, 250, 500 e 1000 $mg.mL^{-1}$ para avaliar os efeitos potenciais na germinação e desenvolvimento de plântulas precoces. Cério não alterou significativamente a germinação de nenhuma das 10 espécies de planta. Porém, alterou o comprimento médio e a taxa de crescimento de quatro espécies (alface, tomate, forrageira e cebola). Os autores concluíram que o crescimento inicial da raiz pode ser um indicador mais sensível dos efeitos potenciais da exposição ao ETR do que a germinação. Os efeitos observados nem sempre se relacionavam à concentração em massa de exposição, indicando que a concentração baseada em massa pode não estar relacionada aos efeitos no desenvolvimento.

Cheng e colaboradores (2015) avaliaram os efeitos de elementos terras raras na qualidade e segurança da laranja do umbigo em áreas de mineração de terras raras no sul da China. O estudo investigou as características de transferência de ETR do solo (lantânídeos + Y) para a polpa da laranja de umbigo (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) e examinou os efeitos dos ETR do solo na qualidade interna dos frutos. As análises mostraram que os ETR do solo (média dos ETRL = $118 \pm 73,4$ $mg.kg^{-1}$, média dos ETRP = $20,1 \pm 19,6$ $mg.kg^{-1}$, total = $138 \pm 88,1$ $mg.kg^{-1}$), pH (média = $5,06 \pm 0,81$), capacidade de troca catiônica (CTC média = $10,3 \pm 4,38$ $cmol.kg^{-1}$) e óxido de Fe (Feox média = $43,3 \pm 15,7$ $g.kg^{-1}$) afetaram significativamente as concentrações de ETR na polpa da laranja (média dos ETRL = $0,288 \pm 0,148$ $mg.kg^{-1}$, média dos ETRP = $0,054 \pm 0,034$ $mg.kg^{-1}$, total = $0,341 \pm 0,169$ $mg.kg^{-1}$). O modelo de Freundlich representou melhor a transposição dos ETR do solo para a laranja, quando mesmo na situação de que os ETR no solo e o Feox apresentavam valores altos de 1038 $mg.kg^{-1}$ e $96,4$ $g.kg^{-1}$, respectivamente, e o pH e a CTC estavam baixos com valores de $3,75$ e $5,08$ $cmol.kg^{-1}$, respectivamente, as concentrações de ETR na polpa eram muito inferiores ao padrão de limite alimentar ($0,7$ $mg.kg^{-1}$ peso fresco). As correlações entre os níveis de ETR do solo com indicadores selecionados de qualidade de frutos foram significativamente correlacionados, incluindo acidez titulável ($r = 0,52$, $P < 0,01$), sólidos solúveis totais ($r = 0,48$, $P < 0,01$) e vitamina C ($r = 0,56$, $P < 0,01$). Os autores concluíram que sob métodos rotineiros de manejo de água e fertilização, o cultivo da laranja de umbigo em áreas de mineração de terras raras com concentração de ETR no solo variando de $38,6$ a 546 $mg.kg^{-1}$ melhoraram a qualidade interna dos frutos.

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter as concentrações tóxicas ou não, o parâmetro mais sensível, o meio de ensaio e as interações que melhor evidenciem os efeitos tóxicos dos ETR, individualmente e em misturas, aos organismos testados, de modo a contribuir para o conhecimento de valores orientadores para a legislação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os efeitos tóxicos agudos das soluções sintéticas de nitratos de lantânio, neodímio e samário individualmente e em misturas com o microcrustáceo da espécie *Daphnia similis* e com sementes da eudicotiledonea *Lactuca sativa*;
- Avaliar os efeitos tóxicos de dois meios com e sem quelantes utilizados nos ensaios com o microcrustáceo da espécie *Daphnia similis* e de dois substratos, artificial e natural, utilizados nos ensaios com a eudicotiledonea *Lactuca sativa*;
- Identificar a ordem de toxicidade entre os ETR nos ensaios com o microcrustáceo da espécie *Daphnia similis* e com a eudicotiledonea *Lactuca sativa*;
- Identificar os tipos de interações observadas nas misturas nos ensaios com o microcrustáceo da espécie *Daphnia similis* e com a eudicotiledonea *Lactuca sativa*.
- Relacionar a toxicidade conjunta observada com as proporções dos elementos nas misturas testadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Visando alcançar os objetivos específicos propostos, essa tese foi estruturada no formato de três artigos científicos:

Artigo 1 – “Effects of Rare Earth Elements (REE) on terrestrial organisms: Current status and future directions”

Publicado online em 1 de abril de 2022 no periódico *Ecotoxicology*,

<https://doi-org.ez106.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10646-022-02542-6>

Artigo 2 - Comparação da toxicidade aguda de elementos terras raras (ETR) em *Daphnia similis* sob exposição única e combinada (manuscrito).

Artigo 3 – Fitotoxicidade de misturas binárias e ternárias de elementos terras raras (La, Nd e Sm) na germinação de sementes de *Lactuca sativa* (manuscrito).

O artigo e os dois manuscritos foram desenvolvidos com metodologia própria descritas nos textos apresentados a seguir, na sessão de Resultados desta tese.

Algumas metodologias comuns aos dois manuscritos serão descritas a seguir:

5 RESULTADOS

5.1 ARTIGO 1 – EFFECTS OF RARE EARTH ELEMENTS (REE) ON TERRESTRIAL ORGANISMS: CURRENT STATUS AND FUTURE DIRECTIONS

Publicado em Ecotoxicology, online: <https://doi.org/10.1007/s10646-022-02542-6>

Silvia Gonçalves Egler¹, Júlia Carina Niemeyer², Fábio Veríssimo Correia³, Enrico Mendes Saggiaro^{4,5*}

¹*Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, CEP: 21.941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

²*Programa de Pós-Graduação em Ecossistemas Agrícolas e Naturais (PPGEAN), Federal University of Santa Catarina (UFSC), Campus of Curitibanos, Curitibanos, Santa Catarina, 89520-000, Brazil*

³*UNIRIO, Departamento de Ciências Naturais, Av. Pasteur, 458, Urca, 22290-20, Rio de Janeiro, Brazil*

⁴*Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, Sergio Arouca National School of Public Health, Oswaldo Cruz Foundation, Av. Leopoldo Bulhões 1480, 21041-210 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

⁵*Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental, Instituto Oswaldo Cruz, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Brasil, 4365 – Manguinhos, 21040-360 Rio de Janeiro, Brazil*

*Corresponding author: E-mail: enrico.saggiaro@ioc.fiocruz.br (Enrico M Saggiaro)

Postal address: Fiocruz, Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental, Instituto Oswaldo Cruz, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Brasil, 4365 – Manguinhos, 21040-360 Rio de Janeiro, Brazil

Material suplementar no Apêndice A

Abstract

Rare Earth Elements (REE) are becoming increasingly important economically and highly exploited, thus contributing to REE increases in ecosystems. The ecotoxicological effects of REE on the terrestrial environment are, however, not fully understood and information on the biological effects of REE is urgently required for environmental risk assessments. In this review, studies and gaps in the existing scientific literature regarding the toxicological effects of REE on terrestrial organisms are presented. A total of 41 articles from the Web of Science database are discussed. La and Ce are the most studied elements, while little information is found concerning heavy REE. Most studies have been performed on plant species and few investigations are available for animals. Plant effects such as reduced mitotic index, germination and photosynthesis and antioxidant system enzyme alterations have been reported. Invertebrate effects include mortality, reproduction alterations and reduced locomotion. Based on the limited number of articles on terrestrial environment REE effects, this review highlights the need for more detailed studies in order to elucidate the effects associated with the REE hormesis and perform complete risk assessments with the establishment of safe REE usage limits.

Keywords: ecotoxicity, lanthanides, plants, soil invertebrates.

1. Introduction

Rare earth elements (REE) are identified by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) as a group of 17 elements with similar physicochemical characteristics. Fifteen of them belong to the lanthanide group (atomic number between $Z = 57$ and $Z = 71$), as follows: lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), and lutetium (Lu). The other two elements are scandium (Sc, $Z = 21$) and yttrium (Y, $Z = 39$) (IUPAC 2005). REE are found in over 270 minerals in a wide range of concentrations, with bastnasite, monazite and xenotime corresponding to 95% of the world's REE sources (Gupta and Krishnamurthy 1992). REE can be categorized into two groups, light (LREE) and heavy (HREE). La, Ce, Pr, Nd, Pm, and Sm are part of the LRRE group, with high amounts found in the environment, displaying low atomic mass and high solubility and alkalinity. On the other hand, HREE exhibit low solubility and alkalinity and high atomic masses, comprising Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y (Ramos et al. 2016; Šmuc et al. 2012).

REE characteristics (soft, malleable and ductile) allow for their wide application in several high-tech industrial segments, such as the automotive, nuclear, electric, military, metallurgical and renewable energy sectors (Alonso et al. 2012; Massari and Ruberti 2013). In addition, they are also used in studies concerning pedogenic processes and as agricultural fertilizers (Ramos et al. 2016). The economic importance of REE is on the rise, as they are indispensable for several new technologies and in everyday life (Vural 2020). Because of this, a strong increase in the demand for REEs has been observed in the last decades, with increasing exploitation, resulting in increasing amounts of these elements in ecosystems (Huang et al. 2020). Approximately 210,000 t of REE were extracted in 2019 and 190,000 t in 2018, with a world reserve of 120,000,000 t (U.S. Geological Survey 2020).

Areas undergoing intense agricultural activity are the main diffuse sources of REE inputs to the terrestrial environment (Balaram 2019). The use of phosphate-based fertilizers from apatite as a production source can result in high REE concentrations (Kanazawa and Kamitani 2006). In addition, fertilizers can be deliberately enriched with REE, as in China, to increase seed germination, root growth, plant resistance and agricultural productivity (Pourmand et al. 2012). It is estimated that 11,000 tons of REE were directly applied to 6.5 million hectares of soil in 2011 in China (Hu et al. 2006).

REEs display a long half-life in soil, favoring their accumulation and bioaccumulation in the food chain and toxicological effects to terrestrial organisms, while REE excesses are transported to groundwater (Yuan et al. 2018). The bioavailability and toxicity of REE in terrestrial environments depends on soil characteristics and on the elements themselves (Mihajlovic et al. 2019). Lanthanum, Ce, Gd and Y display greater bioavailability at acid pH and under low redox potential conditions (Cao et al. 2001). The REEs investigated were limited to four elements representing light REEs, middle REEs and heavy REEs, and Ce standing for the REEs of exchangeable valence. In another study, Jones (1997) demonstrated that the sorption behaviors of the trivalent metals Cr, La, Y, Rh, Pr and Gd were similar. Sorption was greater in the soil with the larger cation exchange capacity and appeared to depend on pH in the soil containing most organic matter. As occurs for Al, > 99% of the trivalent metals will be associated with the exchangeable phase even under large metal loading conditions. REE adsorption in soils is influenced by the type of clay and its composition and is favored when soils contain aluminum silicates and iron and manganese oxides (Pang et al. 2001).

REE soil research is concentrated in the last 7-10 years and consolidated in only some countries (Ramos et al. 2016; Gwenzi et al. 2018). On the other hand, a worldwide increase in REE extraction values is observed, with many reserves yet to be explored (U.S. Geological Survey 2020) and estimates of a 2,600% increase in worldwide REE demands (Alonso et al. 2012). REEs are not regulated for human or environmental exposure, are not included in government programs for routine monitoring and their ecotoxicological mechanisms are not fully understood, classifying them as contaminants of emerging concern (CEC) (Gwenzi et al. 2018). Thus, studies focusing on ecological REE risk assessments of contaminants are paramount (Niemeyer et al. 2012). Research involving terrestrial ecotoxicology is mandatory to support soil REE risk assessments (Daam et al. 2019). However, ecotoxicological REE effects are variable, depending on their concentrations, the evaluated toxicological endpoint, the target organism and environmental conditions (Hu et al. 2019). Thus, information on toxic REE levels for terrestrial organisms is extremely useful to determine guiding values in risk assessment studies, as well as in soils waste remediation, recycling and disposal (de Sá Paye et al. 2016).

Understanding the consistency of published information is a challenge in order to assess the real effects of the REE present in soils. Published studies differ in their

methodologies and assessed concentrations, making risk assessments and discussions concerning the hormesis phenomenon difficult. In this context, this review aims to present the current state of knowledge and the gaps regarding ecotoxicological REE studies on terrestrial biota, to contribute to a better understanding of possible REE risks, direct future toxicity studies, and finally, contribute to management and public policies on the safe exploitation and incorporation of REE in modern life. The main studies on the occurrence of REE in soil are also presented.

The main collection of the Web of Science database (Clarivate Analytics) was used as the source for the search information, using the following keywords (all fields) as a search strategy: occurrence, soil, terrestrial, lanthanides, rare earth elements, yttrium, scandium, ecotox*, ecotoxicity, ecotoxicology, invertebrates, soil invertebrates.

2. REE soil occurrence and distribution

The term “rare” in REEs is due to these elements not being concentrated in pure deposits (Hu et al. 2006). In nature, REE are not found as individual native metals, such as gold, copper and silver. Instead, their occurrence is associated with various accessory ores/minerals, as both minor or major constituents (Balaram 2019). They are, however, commonly found on the Earth's surface and are considered less mobile than other metals (Gonzales et al. 2014).

In general, the REE contents found in the source material, which directly reflect generated soils, decrease as follows: granite (igneous felsic rock) > basalt (mafic igneous rock) > sandstone (sedimentary rock) (Loell et al. 2011, Mazhari and Sharifiyan Attar 2015, Mihajlovic et al. 2019). As mentioned previously, REE occurs in a wide variety of igneous, sedimentary, and metamorphic rocks. In most REE deposits, La, Ce, Pr, Y and Dy ores represent 80 to 90% of total ores (Lapido-Loureiro 2013). A total of 245 minerals containing REE are known, namely silicates (85); oxides (59); carbonates, fluorocarbonates and hydroxylcarbonates (42); phosphates (26); arsenates, sulfates, and vanadates (19); halides (6); uranyl carbonates and uranyl silicates (5); and borates (3) (Van Gosen et al, 2017).

In addition to the source material being decisive in determining REE concentrations under natural conditions, some studies have attempted to correlate the distribution and

concentration of these elements with different soil classes. However, REE contents are better correlated with textural soil classes (Alfaro et al. 2018; de Sá Paye et al. 2016, Dudka 1992). In Poland, all studied elements exhibit significantly higher concentrations in clay soils when compared to sandy soils (Dudka 1992). The highest average REE concentrations found in Cuban soils were detected in the typical Rhodudalf and Rhodic Eutrodox soils classes, both characterized by a clayey texture and derived from hard limestone parental material (sedimentary rock), where the greatest variety of REEs was also observed (Alfaro et al. 2018). This higher concentration is associated with the highest presence of Fe_2O_3 and decreasing particle size of the clayey soils. On the other hand, small REE variations in clayey soils have been observed in materials derived from carbonates transported by bed loads, igneous rocks, limestones, mica schists and ultramafic rocks (Alfaro et al. 2018). The distribution and fractionation of REE in Brazilian soils was determined, following an abundance decrease in different soil types in the following order: Vertisols> Nitosols> Cambisols> Latosols> Neossols (Arenosols and Leptosols)> Luvisols> Gleissols> Argisols> Plinthossols> Planossols> Spodosols (de Sá Paye et al., 2016).

From an economic point of view, the world's REE resources are mainly associated with bastnäsite, monazite, loparite and ion-adsorption clays (U.S. Geological Survey 2020). According to data from the US Geological Survey (2020), China possesses one third of the world's REE reserves (44,000,000 tons, 33.33%), followed by Brazil (22,000,000 tons, 16.67%), Vietnam (22,000,000 tons, 16.67%), Russia (18,000,000 tons, 13.64%), India (6,900,000 tons, 5.23%) and Australia (3,400,000 tons, 2.56%). The study of the natural REE concentrations in soils has been used to establish background baseline data, which allows for the identification of already contaminated areas and areas where contamination is ongoing. These guiding values are useful in quantitative risk assessment studies and in soil waste remediation, recycling, and disposal (Migaszewski and Gałuszka 2015).

In China, the country with the largest REE reserves, increased mining activities have led to an intense upsurge in the levels of these elements in the environment. Soils close to areas where natural conditions have been disturbed exhibit concentrations above 1000 mg.kg^{-1} , with potential environmental risk when compared to the averages of $100\text{--}200 \text{ mg.kg}^{-1}$ found on the surface of soils under natural conditions and in their original rocks (Li et al. 2013), and higher than the averages found in the earth's crust, for example, for La, Ce and Nd, of 19, 44 and 24 mg.kg^{-1} , respectively (Li et al. 2013). In another example, soils in the Bayan Obo

Deposit contain REE concentrations almost 160-fold higher than the average value reported for China. In southern China, where mining activities are also intense, chemically quantified REE soil contents are two-fold higher compared to the Chinese average (Liang et al. 2014).

In Brazilian cerrado soils, ranked second concerning REE reserves, natural REE contents have been determined and quality reference values (QRV) established. In this case, the primary source of REE in soil is the sedimentary rocks (sandstone) from which the soils are formed (Albuquerque Pereira et al. 2019). In Pernambuco, Brazil, nine REEs (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu and Sc) have been associated with primordial radionuclides, such as U and Th (Damascena et al. 2015). In the Estanho Province in Goiás, Brazil, REE deposits are associated with granites, which contain several Sn deposits, with values exceeding 1,000 mg.kg⁻¹ LREEs and 500 mg kg⁻¹ HREEs + Y in the original granite (Costa et al. 2020). REE are commonly obtained as a by-product or co-product of other mineral goods, and only the Mountain Pass mine in California (USA) exclusively extracts REE (Lapido-Loureiro 2013, Rocio et al. 2012, Tyler 2004).

The spatial distribution of REEs in Cuban soils was assessed and reflects geological Cuban diversity, even when exhibiting lower average concentrations (74.1 mg.kg⁻¹) than Brazil (108 mg.kg⁻¹), Japan (98.4 mg.kg⁻¹), China (155 mg.kg⁻¹), Sweden (89.3 mg.kg⁻¹), Europe (125 mg.kg⁻¹) and the Earth's crust (211 mg.kg⁻¹). The low abundance of felsic rocks on the island defined the concentration of LREEs (65.9 mg.kg⁻¹), the lowest presence of these metals is directly proportional to their occurrence in mafic rocks, and this is directly related to the ultramafic rock soils of Cuba (Alfaro et al. 2018).

3. Effects of REE in terrestrial organisms

Soil organisms are potential ecological receptors for these elements. Unfortunately, protection values or limit values have not yet been established for this group. Studies to date indicate that REE ecotoxicity can be both low or high for terrestrial organisms, depending on the REE, species sensitivity, exposure period and environmental characteristics (Figure 1). In general, a knowledge gap concerning ecological REE effects under more realistic environmental conditions is observed (Gwenzi et al. 2018).

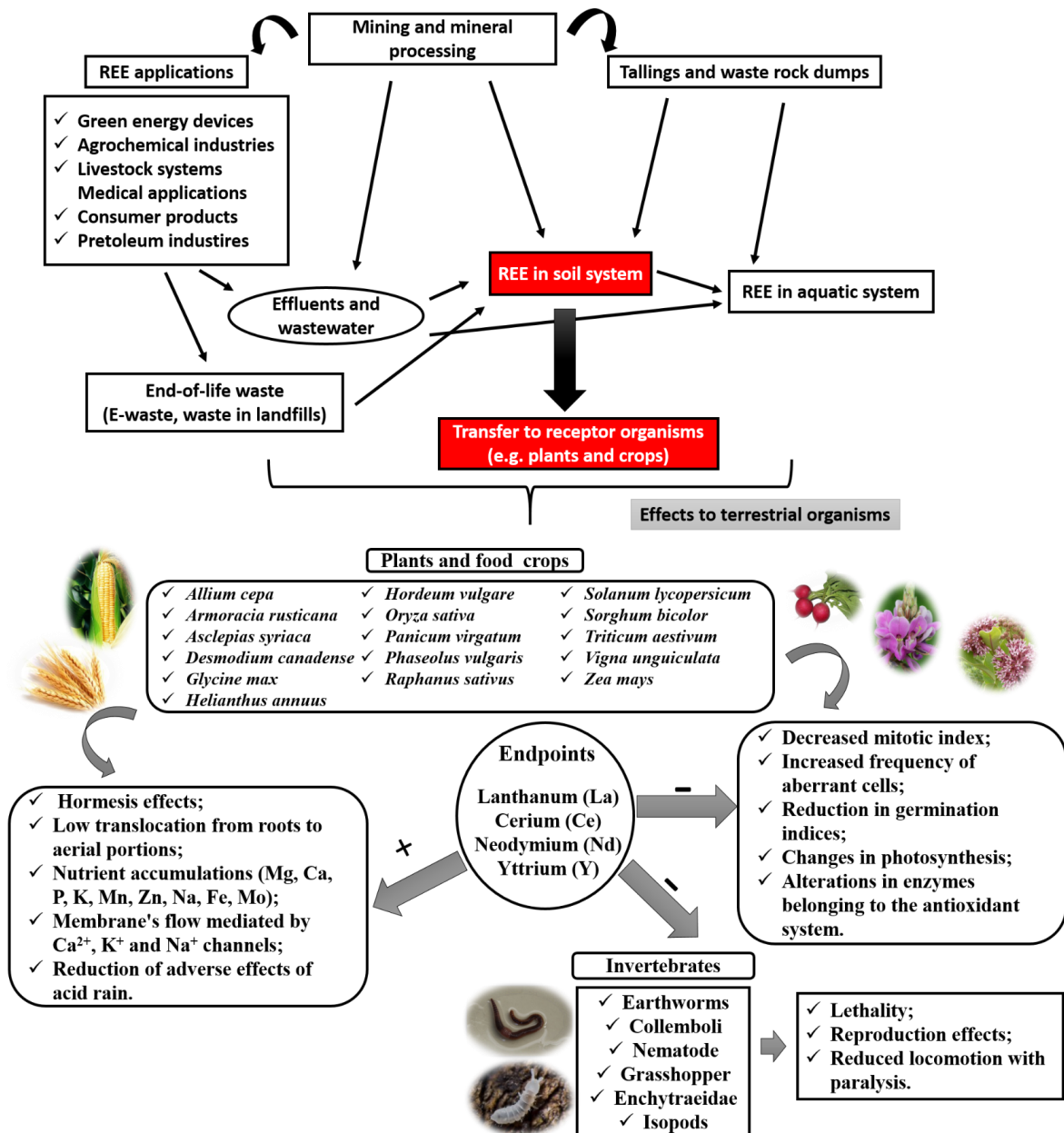


Figure 1. Source, transfer and effects of rare earth elements (REES) to terrestrial organisms.

The following results were obtained according to the combinations of keywords: ALL FIELDS (occurrence) AND (yttrium) AND (soil) 8 results; (occurrence) AND (scandium) AND (soil) 5 results; (occurrence) AND (lanthanides) AND (soil) 15 results; (occurrence) AND (rare earth elements) AND (soil) 90 results; (ecotox*) AND (scandium) AND (soil) 2 results; (ecotox*) AND (yttrium) AND (soil) 2 results; (ecotox*) AND (rare earth elements) AND (soil) 42 results; (ecotox*) AND (lanthanides) AND (soil) 9 results; (rare earth elements) AND (ecotoxicity) AND (soil) 8 results; (lanthanides) AND (ecotoxicity) AND (soil) 6 results; (yttrium) AND (ecotoxicity) AND (soil) 2 results; (scandium) AND

(ecotoxicity) AND (soil) 2 results; (rare earth elements) AND (invertebrates) AND (soil) 10 results; (rare earth elements) AND (soil invertebrates) 10 results; (rare earth elements) AND (ecotoxicology) AND (soil) 21 results; (lanthanides) AND (ecotoxicology) AND (soil) 3 results; (yttrium) AND (ecotoxicology) AND (soil) 1 results; (scandium) AND (ecotoxicology) AND (soil) 1 results; (rare earth elements) AND (ecotoxicology) AND (terrestrial) 4 results. Thirteen articles found on the Web of Science presented data on terrestrial ecotoxicology concerning plants and four addressed bioaccumulation assessments.

3.1 Bioaccumulation and biomagnification

Biomonitoring assessments were carried out using two moss species, *Sphagnum girgensohnii* (a species most recommended to air biomonitoring) and *Hypnum cupressiforme*, (a common species). The study compared the contents of 17 REE in moss material and topsoil in a vineyard and urban environment in Serbia for 2-, 4- and 6-months during grapevine season (Table S1). Most REE concentrations detected in moss material in vineyard areas were in the same range of values obtained in the urban environment, except for Dy and Eu, which were higher in the vineyard. Higher elements contents were detected in *S. girgensohnii* than *H. cupressiforme* in urban ambient, but at vineyard ambient the two moss species exhibited similar REE absorption capacity. The REE contents in moss material and topsoil samples were uniform across vineyard ambient, and it was considered a diffuse source of pollutants, originating from treatments applied to vines and from the re-suspension of contaminated soil (Milićević et al., 2017).

Experiments with La observed that its content in soy roots and aerial portions increased significantly with increasing La concentrations in soil (Oliveira et al, 2015). Soybean growth was reduced, and roots accumulated 6-fold higher concentrations compared to aerial plant portions. However, La translocation was low from the roots to the aerial portions, in general, less than 3%. Otherwise, nutrient accumulations with the application of increasing La doses were higher for magnesium (Mg), calcium (Ca), phosphorus (P), potassium (K), manganese (Mn) and zinc (Zn) (intermediate La doses), and lower for copper (Cu) and Fe in roots and seedlings, and for Zn in seedlings (high La doses), without any changes regarding sulfur (S) (Oliveira et al, 2015). The reduction of the presence of these elements can decrease the photosynthetic rate, chlorophyll, and soluble protein contents (Oliveira et al., 2015).

Rare earths elements concentrations in a pristine area unaffected by mining activities presented the highest concentrations (sum of all 15 REE, except Pm and Sc) in the biota at the base of the food chain, probably due to atmospheric deposition, in decreasing order: lichens/mosses>*L. americanus* liver>vascular plants>*L. lagopus* liver>*R. tarandus* liver>*R. tarandus* muscle>*L. americanus* muscle >*L. lagopus* muscle (Table S1). REE levels decreased with trophic position, and appear to be species and tissue-specific, indicating limited biomagnification potential. Low REE levels in vertebrate muscle samples indicate that the consumption of this tissue is an unlikely source of exposure for humans in regions unaffected by mining activities (Macmillan et al., 2017).

Vegetables growing in China's mining area showed higher total concentration 14 REE, except Sc, Y and Pr, (94.08 mg.kg^{-1}) than in a control area (38.67 mg.kg^{-1}) (Table S1). La, Ce, Pr and Nd were the main detected elements and responsible for over 91% of the total REE for both areas. Leafy vegetables contained the highest REE concentrations (mining area: $984.24 \text{ mg kg}^{-1}$; control area: 81.24 mg.kg^{-1}) and gourd vegetables contained the lowest REE concentrations (mining area: 37.34 mg.kg^{-1} ; control area: 24.63 mg.kg^{-1}), following this decreasing order: leafy vegetables>axial root vegetables>alliaceous vegetables>beans>solanaceous vegetables>tuberous root vegetables>gourd vegetables. The distribution patterns of the elements for both areas were characterized by the enrichment of LREE (88.33 mg.kg^{-1}) and lower concentration for HREE (5.75 mg.kg^{-1}). The human health risk assessment indicated that the estimated daily REE intake (mining area: $0.69 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ and control: $0.28 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$) through vegetable consumption was significantly less than the acceptable daily intake ($70 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$) (Zhuang et al., 2017).

The activity of soil biota can increase REE mobility and its bioavailability to plant roots, increasing their REE absorption, as seen by Wen et al. (2016). The presence of *E. fetida* earthworms increased REE bioavailability in nine agricultural soils in China. REE concentrations increased both in wheat roots (La - 25-61%, Ce - 16-33%, Pr - 18-45% and Nd - 30-76%) and aerial portions (La - 13-34%, Ce - 12-26%, Pr - 16-31% and Nd - 19-50%) in treatments with earthworm compared to tested soil without these organisms.

3.2 Effects of REE on plants

Species from eight (8) higher plant families were studied in the articles selected in this study. Six families were of edible species, Amaryllidaceae (scallion white gourd, Zhuang et al. 2017), Apiaceae (carrot, Zhuang et al. 2017), Asteraceae (sunflower, Moreira et al. 2019), Brassicaceae (horseradish, chinese cabbage radish, Carpenter et al. 2015, Zhang et al., 2016, Zhuang et al. 2017), Cucurbitaceae (pumpkin and towel gourd, Zhuang et al. 2017), Fabaceae (soybean, bean, and cowpea, Moreira et al. 2019, Shyam and Aery, 2012, Zhuang et al. 2017), Poaceae (rice, sorghum, corn, barley, and wheat, Han et al., 2005, Moreira et al., 2019, Liu et al., 2013), and Solanaceae (tomato, potato, eggplant and red pepper, Carpenter et al. 2015, Thomas et al. 2014, Zhuang et al. 2017). Four families were of native species, Asclepiadaceae (common milkweed, Carpenter et al. 2015, Thomas et al. 2014), Ericaceae (bearberry, labrador tea and crowberry, MacMillan et al. 2017), Fabaceae (showy ticktrefoil, Carpenter et al. 2015, Thomas et al. 2014), and Poaceae (switchgrass, Carpenter et al. 2015, Thomas et al. 2014) (Tables S1 and S2). Furthermore, species from two identified non-vascular plant families, Hypnaceae and Sphagnaceae (Bryophyta, moss, Milićević et al. 2017), and non-identified lichenized fungi species (MacMillan et al. 2017) (Table S1), were evaluated.

The most commonly used testing method was pot test, from germination of seeds or bulbs on substrates contaminated with the REE at different concentrations (Carpenter et al. 2015, Han et al., 2005, Liu et al., 2013, Moreira et al. 2019, Shyam and Aery, 2012, Thomas et al. 2014, Wen et al., 2016, Zhang et al., 2016). All the REE were tested except Pm. Most studies evaluated different parameters to estimate the effects of REE on plants: phytotoxicity, sensitivity, bioaccumulation, biomagnification, cellular metabolism (free Ca^{2+} in cytosol), growth, photosynthesis (rate and chlorophyll content), uptake and distribution of nutrients in the plant, hormesis, presence and concentration of antioxidant enzymes, and human health risk. From the different plant species, separate parts (dry biomass of roots, and leaves + stems), the whole plant (dry biomass), seed germination (percentage = presence of emerging cotyledons, and speed = the number of seedlings that germinated in each pot per day), and malformations were used as monitored parameters. The effects of physical-chemical characteristics like pH (neutral and acid), type of organic ligand complexes (acetic, malic and citric acids), concentration of organic matter, and type of substrate (natural and artificial soils) were also evaluated.

3.2.1 Seed germination

Two studies using germination of native and edible species, exposed to Pr, Nd, Sm, Tb, Dy and Er (Carpenter et al., 2015), and La, Ce, and Y (Thomas et al, 2014), observed percent and speed of germination at different REE doses and pH levels. Lanthanum had no effect on percent and speed germinations at any of the tested concentrations in all native and edible species. Ce is tested in solutions of pH 4 and 6, and had no effect on percent germination at any of the tested concentrations at pH 6, but it had a negative effect on pH 4. Yttrium had a negative effect on the percent and speed germination of native and edible species (Thomas et al., 2014) (Tables S1 and S2).

Effects on seed and speed of germination were observed only at the highest dosages in edible species in soils with Nd and Er (Table S2). The concentrations of Pr, Nd, Sm, Tb, Dy and Er were higher in the roots than in the aerial parts (Table S1). Reduction in the biomass of aerial parts occurred in high concentrations of native and edible species, while on roots the effects on biomass occurred at lower doses in native than in edible species (Table S2). Native species were significantly more sensitive to REEs than edible species (Carpenter et al., 2015). All authors considered speed of germination a more sensitive measure than percent germination.

3.2.2 Organic ligand's effects

The mechanisms of the enhanced uptake of REE by plant roots in the presence of organic acids was controversial: they can increase desorption of REEs from soil, enhancing their phytoavailability to plants, and also be involved in their absorption, transport by xylem, and accumulation in the vacuole of leaf cells. Tests with five different organic acids on *Hordeum vulgare* L. cv. YC 01301 (barley) elucidated some aspects of this controversy. It indicated an increasing order of binding with La: acetic > lactic > tartaric > malic > citric acid (Han et al., 2005). The 3:1 molar ratio of organic acid in relation to La led to the maximum absorption, with acetic acid at 148%, malic acid at 99% and citric acid at 87%. Barley root surface released La from dissolved La-organic ligands. Accumulation in aerial barley portions (leaves) was also observed after 96 h: 80% acetic acid, and 35% malic acid. The lower the stability constant of La (III) in organic ligand complexes, the more easily it is dissociated, and freer La ions are absorbed by the barley roots. The La flow in barley roots was mediated by Ca^{2+} , K^+ and Na^+ channels (Han et al., 2005).

3.2.3 Effects on cellular metabolism

The effects of the concomitant presence of acid rain and different concentrations of REE or REE content individually were studied, a common situation that occurs in China (Kotelnikova et al, 2019, Oliveira et al., 2015, Wang et al., 2014, Zhang et al., 2016). The effects on plants of *Armoracia rusticana* (horseradish) exposed to La (III) and acid rain, independently and combined, showed that in simultaneous exposures to low La (III) concentrations and acid rain, the free Ca^{2+} cytosol levels increased, while high La (III) concentrations and acid rain decreased the free Ca^{2+} cytosol levels. At low combined exposures, free Ca^{2+} cytosol levels played an important role in regulating root activity, metal content and biomass. A low La (III) concentration (20 mg.L^{-1}) is capable of alleviating adverse root effects caused by acid rain, as well as combined exposures at higher La (III) concentrations and acid rain result in synergistic root effects (Zhang et al., 2016).

The effects on plants of rice exposure to LaCl_3 together with acid rain, independently and combined, the combined treatment of $81.6 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ LaCl_3 and acid rain at pH 4.5 increased the net photosynthetic rate (Pn), stomatal conductance (Gs), intercellular CO_2 concentration (Ci), Hill reaction activity (HRA), apparent quantum yield (AQY) and carboxylation efficiency (CE) of the rice samples. At pH 3.5, the observed effects were decreased Pn, Gs, HRA, AQY and CE, and increasing Ci, and the greatest toxic effects were observed in the combined treatment of $2449.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ of LaCl_3 and acid rain at pH 2.5. The combined effect of LaCl_3 and acid rain on Pn in rice resulted from changes in stomatal (Gs, Ci) and non-stomatal (HRA, AQY and CE) factors. The rice seedling initialization stage, with simultaneous vegetative and reproductive growth, was the most sensitive to the combined LaCl_3 and acid rain treatments (Wang et al., 2014).

Soybeans submitted to different La concentrations showed deformations of cellular structures under high La concentrations ($160 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) including walls of the root cells and aerial plant portions, such as misshapen chloroplasts and mitochondria, nuclear membrane damage, or isolated crystals deposited in the cortex and mesophyll (Oliveira et al, 2015). The mitotic index was significantly higher with a high number of c-metaphases occurring, contributing to decreased root growth at $20 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, with a negative effect on the mitotic spindle, preventing nuclear division (Oliveira et al., 2015).

In onion bulbs, *Allium cepa* L, moistened with aqueous La and Ce chloride solutions

in spodosol samples (soddy-podzolic), a significant reduction in the mitotic index was observed at all tested La concentrations, while Ce exposure resulted in a significant reduction in proliferative activity above 5 mg.L⁻¹. Frequency of aberrant cells increased significantly at 50 mg.L⁻¹ following exposure to the tested REE (Kotelnikova et al, 2019).

3.2.4 Hormesis

The hormesis phenomenon was observed in *Oryza sativa* root growth when exposed at La concentration of 0.05 and 0.1 mmol.L⁻¹, becoming inhibited at 1.0 and 1.5 mmol.L⁻¹ (Liu et al., 2013). La³⁺ deposits were observed mainly on the cell walls. Hormesis may also be associated with the absorption of certain nutrients, such as K, Ca and Mo. The concentration of K, Ca, Na, Fe and Mo increased significantly at 0.05 and 0.1 mmol.L⁻¹ La³⁺, while K, Ca and Mo decreased after exposure to 0.5 and 1.0 mmol.L⁻¹ La³⁺. In contrast, Zn and Cu concentrations decreased and Mg and Mn increased after exposure to increasing La³⁺ concentrations (Liu et al., 2013).

The same phenomenon was observed when soybean *Glycine max* (L.) Merr was exposed to La nutrient solutions. At low La concentrations (5 mmol.L⁻¹), root biomass increased by 3%, probably due to the appearance of binucleate cells (polyploidy) and a consequent increase in cell tissue, while decreasing biomass was observed from 20 mmol L⁻¹ (Oliveira et al, 2015). In the aerial portions, an increase of 3% in biomass was noted from 10 mmol.L⁻¹, while a reduction from 20 mmol.L⁻¹ was observed. The same behavior was observed for photosynthetic rates, with increment in chlorophyll at low concentrations (5 and 10 mmol.L⁻¹) and reductions at high concentrations (20 mmol.L⁻¹) (Oliveira et al, 2015).

In experiments with Ce, hormesis was also observed, with a positive correlation between lower Ce levels (0.713-17.841 µmol.L⁻¹) and higher leaf chlorophyll content, dry biomass and nitrate reductase activity. Higher Ce levels (89,206-446,030 µmol.L⁻¹) decreased chlorophyll content, and significantly increased proline content (Pyrrolidin-2-carboxylic acid) and polyphenol oxidase activity (Shyam and Aery, 2012).

3.3 Effects of REE on soil invertebrates

Few studies include REE effects on soil invertebrates. In general, seven species were studied on ecotoxicological endpoints (behavior, lethality, bioaccumulation, and ecotoxicity).

The effects of the consumption of vegetation containing high Ce levels for a general grasshopper, *Melanoplus sanguinipes*, resulted in appendage paralysis (antennae and legs) at the highest dose of 13,900 mg Ce.kg⁻¹ dry biomass (Allison et al, 2015) (Table S3). The insects did not avoid the consumption of contaminated leaves, nor did they reduce consumption rates. Bioaccumulation occurred in the exoskeleton, intestine and frass. Toxicity tests assessing nematode *Caenorhabditis elegans* lethality in 14 topsoils contaminated with 13 REE (\cong 30% weight/vol), showed a significant increase in mortality within 24 h of exposure for all soil samples (Oral et al., 2019).

In laboratory tests with the enchytraeidae *Enchytraeus crypticus*, toxicokinetic and toxicodynamic processes and bioaccumulation of La, Ce and Gd were dependent on the exposure level and period, showing a trend of higher ecotoxicity with increasing bioaccumulation. The ultimate LC50 values (which represent the relationship between LC50 and exposure time) decreased with exposure time (Table S2), after 14 days. Ce was the most toxic, followed by Gd and La. Enchytraeidae displayed more ability to incorporate and eliminate LREE (La and Ce) than HREE (Gd) (Huang et al., 2020).

La ecotoxicity was evaluated for five species of soil invertebrates by Li et al. (2018): collembola (*Folsomia candida*), enchytraeidae (*E. crypticus*), earthworms (*Eisenia andrei*), isopods (*Porcellio scaber*) and mites (*Oppia nitens*) (Table S2). The toxicity was related to the total, extractable and porewater concentrations. Isopod growth was the most sensitive endpoint (EC50= 312 mg La.kg⁻¹), followed by oligochaeta reproduction (earthworms, EC50= 529 mg La.kg⁻¹, enchytraeidae, EC50=1010 mg La.kg⁻¹), collembola (EC50=1220 mg La.kg⁻¹) and mites (EC50=1500 mg La.kg⁻¹). The EC50 for earthworm reproduction was correlated to an internal concentration of 184 mg La.kg⁻¹ dry body weight⁻¹.

3.4. Ecological risk assessment

Data on risk assessment of REE are scarce in the literature. The approaches of Hazard Concentration for 5% of the species (HC5) and Species Sensitivity Distribution (SSD) are presented to Ce (Moreira et al., 2019) and La (Li et al., 2018), respectively. Moreira et al. (2019) determined the HC5 using EC50 values of shoot dry matter (SDM) of crop species, recommended in the OECD guidelines. The EC50 values were obtained using two natural Brazilian soils and the TAS. The mean value for HC5 was 281.6 mg Ce.kg⁻¹ dry soil, being 262.1 mg Ce.kg⁻¹ for the oxisoil, 478.5 mg Ce.kg⁻¹ for the inceptsoil, and 878.7 mg Ce.kg⁻¹

for the TAS. Soil properties like total organic carbon, pH, and the cation exchange capacity, seem to influence Ce phytotoxicity. Furthermore, the plant species presented different sensitivities, which could be related to their anatomical and metabolic characteristics, as well as specific tolerance mechanisms. The EC50 and EC25 values varied according to the type of soil; the oxisoil yielding the most sensitive responses, indicating the importance of using natural soils in ecotoxicity studies.

La ecotoxicity was evaluated for five species of soil invertebrates, collembola (*Folsomia candida*), enchytraeidae (*E. crypticus*), earthworms (*Eisenia andrei*), isopods (*Porcellio scaber*) and mites (*Oppia nitens*) (Table S2). The toxicity was related to the total, extractable and porewater concentrations. Isopod growth was the most sensitive endpoint (EC50= 312 mg La.kg⁻¹), followed by oligochaeta reproduction (earthworms, EC50= 529 mg La.kg⁻¹, enchytraeidae, EC50=1010 mg La.kg⁻¹), collembola (EC50=1220 mg La.kg⁻¹) and mites (EC50=1500 mg La.kg⁻¹). The EC50 for earthworm reproduction was correlated to an internal concentration of 184 mg La.kg⁻¹ dry body weight. Species Sensitivity Distribution (SSD) was calculated considering the EC50 values obtained by the authors, including values for plants (obtained from Zeng et al. 2006, Thomas et al. 2014) and bacteria (Chu et al. 2003). The HC_s was of approximately 50 mg La.kg⁻¹, suggesting that La effects for edaphic communities could occur even following low applications for agricultural purposes or through industrial contamination (Li et al., 2018).

In the present review, we calculated the Risk Quotient (RQ) values for background and mined sites, using values of ecotoxicity from the literature - data presented in Tables S4 and S5. RQ was calculated by dividing the upper environmental concentration (EEC) reported for background conditions (Taylor and McLennan, 1995; *apud* de Sá Paye et al., 2016) and for mining sites (Liang et al., 2014), by ecotoxicity values for each REE (Table S2). This approach is based upon ecological effects data, being a simple screening-level estimate that identifies high (RQ>1) or low (RQ<1) risk situations. A RQ value exceeding one (1) suggests that the levels of the REE may pose a risk to the ecological receptor. Data presented in Table S4 indicated that, in general, no risk is expected at background concentrations. However, risk values for mining sites (Table S5) showed that risk for some ecological receptors can be expected. The shoot dry matter (SDM) was the most sensitive endpoint, as reported by other authors (Thomas et al., 2014; Carpenter et al., 2015; Moreira et al. 2019). The REEs that presented RQ>1 was Ce, La, Nd, Pr and Sm for plants, depending on the tested species and

soil type, and Ce, La, Gd for soil fauna. Oxisoil presented the highest risk values in comparison to other soils, which highlights the importance of testing natural soils with different properties. This screening approach reinforces the urgent need for more research embracing other REEs, for that no ecotoxicity data is available. Concerning soil invertebrates, no data were available for REEs besides Ce, La and Gd.

In general, the literature presents toxicological data for REE, indicating routes and effects for plants and some for invertebrates. However, most of them show concentrations in extracts, which makes it difficult to extrapolate to field concentrations in real scenarios. In terms of risk assessment, looking at the concentrations mentioned in item 2, and considering the EC50 values for plants and invertebrates, we can conclude that, in mining areas (e.g., China), the concentrations can pose some risk to biota.

Effects of hormesis on different organisms (terrestrial and aquatic organisms) by a range of contaminants, including REEs, were recognized by EPA from January 2021, considering the widespread documentation of non-linear responses [opposite to Linear-Non-Threshold (LNT) and Threshold models]. Consequently, it started to consider the no-observed-adverse-effect-level (NOAEL), resulting from the hormesis phenomenon. This variable would divide the biphasic dose-response effects into an area on the left, where low values would bring about beneficial effects (sub-NOAEL), and on the right with adverse toxic effects. Low doses induced stimulation by sub-NOAEL (sub-threshold ecological risk) considered as an adaptative health strategy that would allow the organisms to prepare for stressful situations, prolonging their survival (Agathokleous and Calabrese, 2020, Agathokleous et al., 2021).

4. Priorities for future research

For the purpose of safety values proposition (e.g., by SSDs calculation), we recommend conducting experiments using several species under the same exposure conditions (soil, temperature), as well as comparing soil types with different characteristics (texture, pH, organic matter), because soil properties have influence in REE bioavailability. Furthermore, in an advanced stage, REE mixtures should be investigated, considering both ecotoxicity and bioaccumulation.

Future research must evaluate the possible accumulation of these elements with successive REE applications as an agricultural additive. As an emerging contaminant, it is important to consider the inclusion of REE in systematic environmental monitoring to verify the increase in contamination, which has already been observed for Gd in rivers in urban centers. Only with the accumulation of data in different places, with different types of use of REE, will it be possible to list priority areas of investigation.

Future works should also consider exposure throughout organisms' life cycles, and not only short-term observations. Furthermore, soil properties should be considered in risk assessment of REE. Currently, the limited number of studies under similar conditions of exposure is not sufficient for SSD approaches with low levels of uncertainties. In addition, a gap regarding the effects of REE mixtures on model organisms, mainly invertebrates, is also observed.

Due to the scarce literature available, REE effects published on terrestrial biota have been described herein, demonstrating a significant knowledge gap regarding ecotoxicological effects for the terrestrial environment. The data in this review may be considered baseline data subject to future change when more information is published. Therefore, there is an urgent need for further information on the possible biological effects of several REEs, considering real scenarios and ecologically relevant concentrations for risk assessment purposes and the establishment of safe application limits.

5. Conclusion

Considering the worldwide increase in REE demands and the fact that they can enter the terrestrial ecosystem through different sources, data concerning the biological effects associated with REEs for the terrestrial environment are paramount. However, a lack of information on the toxicological effects of REEs for terrestrial biota is noted. Among the demonstration data (Figure 1), La and Ce exhibit the highest number of studies, with little information concerning the other REEs and their colloids. Probably these can be considered priorities since they are the most explored and consequently the most inappropriately discarded in the environment in all their life cycles (exploitation, processing, use and waste); others like Nd, Eu, Gd, Lu, Er, Ho, Tb, Yb, Sm, and Sc can also be considered due to their use in different applications.

Due to agricultural applications, most studies have been carried out with plant species, with a lack of data about effects on invertebrates. In addition, hormesis cannot be a confounding factor in risk assessment schemes, since it was considered by the EPA as a nonlinear dose-response in ecological risk models.ru

Plant studies have reported negative effects for plants at the cellular level, reduction in germination indices, reduced growth rates, changes in photosynthesis and alterations in enzymes belonging to the antioxidant system. Roots are usually more affected than aerial parts, with dry mass being a sensitive parameter. REEs can bioaccumulate in plant tissues, especially in roots, showing a species and tissue-specific pattern, displaying limited biomagnification potential.

Concerning growth and biomass, although several plant species were evaluated in ecotoxicity tests, most of them were tested with Ce. Among plant species, native species were more sensitive than crop species. The current knowledge may indicate that agronomic applications will not affect plants in low doses, but could affect soil invertebrates (e.g., from 50 mg La.kg⁻¹), causing lethality, reducing reproduction and affecting locomotion. In general, plant species are more tolerant than invertebrates. However, because of the limited number of studies, as well as the fact that the ecotoxicity is species-specific and REE specific, more studies are necessary to allow generalizations.

Acknowledgments

The authors would like to thank CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) (Finance Code 001). Saggiaro, E.M. thanks to the FAPERJ project (E-26/203.165/2017) and (E-21/201.271/2021). The authors would like to thank the three anonymous reviewers for their constructive comments, which greatly contributed to improving the final version of the article.

Data Availability

Not applicable.

Animal Research (Ethics)

Not applicable.

Consent to Participate (Ethics)

Not applicable.

Consent to Publish (Ethics)

Not applicable

Plant Reproducibility

Not applicable

Clinical Trials Registration

Not applicable.

Author Contribution

All authors contributed equally to the manuscript.

Conflict of Interest

The authors have no conflict of interest to declare.

Funding

The authors would like to thank CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) (Finance Code 001). Saggiaro, E.M. thanks FAPERJ project (E-26/203.165/2017) and (FAPERJ/JCNE E-21/201.271/2021). Niemeyer, J.C. thanks the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development – CNPq for the productivity scholarship (307298/2020-5).

References

- Agathokleous, E., Calabrese, E.J. Environmental toxicology, and ecotoxicology: How clean is clean? Rethinking dose-response analysis. *Science of the Total Environment* 746, 138769. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138769>

- Agathokleous, E., Barceló, D., Calabrese, E.J. US EPA: Is there room to open a new window for evaluating potential sub-threshold effects and ecological risks? *Environmental Pollution* 284, 117372. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117372>
- Al Rashdi MR., El Tokhi M, Alaabed S, El Mowafi W, Arabi AA (2020) Rare earth elements around the Barakah Nuclear Power Plant, UAE. *Natural Resources Research* 29:4149–4160. <https://doi.org/10.1007/s11053-020-09661-z>
- Albuquerque Pereira, B, da Silva YJAB, do Nascimento CWA, da Silva YJAB, Nascimento RC, Boechat CL, Barbosa RS, Singh VP (2019) Watershed scale assessment of rare earth elements in soils derived from sedimentary rocks. *Environmental Monitoring and Assessment* 191:513-526. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7658-y>
- Alfaro MR, Nascimento CWA, Biondi CM, Silva YJAB, Silva YJAB, Accioly AMA, Montero A, Ugarte OM, Estevez J (2018) Rare-earth-element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. *Catena* 162:317–324. DOI 10.1007/s10661-014-4198-3
- Allison JE, Boutin C, Carpenter D, Ellis DM, Parsons JL (2015) Cerium chloride heptahydrate ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) induces muscle paralysis in the generalist herbivore, *Melanoplus sanguinipes* (Fabricius) (Orthoptera: Acrididae), fed contaminated plant tissues. *Chemosphere* 120:674–679. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.058>
- Alonso E, Sherman AM, Wallington TJ, Everson MP, Field FR, Roth R, Kirchain RE (2012) Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies. *Environmental Science and Technology* 46: 3406–3414. <dx.doi.org/10.1021/es203518d>
- Balaram V (2019) Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 10:1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Cao X, Chen Y, Wang X, Deng X (2001) Effects of redox potential and pH value on the

- release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44:655–661. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00492-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00492-6)
- Carpenter D, Boutin C, Allison JE, Parsons JL, Ellis DM (2015) Uptake and effects of six rare earth elements (REEs) on selected native and crop species growing in contaminated soils. *PLoS ONE* 10:1–21. doi:10.1371/journal.pone.0129936
- Chu HY, Zhu JG, Xie ZB, Zeng Q, Li ZG, Cao ZH (2003) Availability and toxicity of exogenous lanthanum in a haplic Acrisols. *Geoderma* 115:121–128. doi:10.1016/S0016-7061(03)00081-8
- Costa NO, Botelho NF, Garnier J (2020) Concentration of rare earth elements in the Faixa Placha tin deposit, Pedra Branca A-Type Granitic Massif, central Brazil, and its potential for ion-adsorption-type REE-Y mineralization. *Ore Geology Reviews* 123:103606. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103606>
- Daam MA, Chelinho S, Niemeyer JC, Owojori OJ, De Silva PMCS, Sousa JP, van Gestel CAM, Rombke J (2019) Environmental risk assessment of pesticides in tropical terrestrial ecosystems: Test procedures, current status and future perspectives. *Ecotoxicology Environmental Safety* 181:534–547. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.038>
- Damascena KFR, Amaral RS, Santos JA, Genezini FA, Silva AA, Menezes RSC (2015) Rare-earth elements in uranium deposits in the municipality of Pedra, Pernambuco, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 304:1053–1058. DOI 10.1007/s10967-015-3934-7
- de Sá Paye H, Mello JWV, Mascarenhas GRLM, Gasparon M (2016) Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. *Journal of Geochemical Exploration* 161: 27–41. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.09.003>.
- Dudka S (1992) The concentrations of some scandium subgroup trace metals in soils of Poland. *Geoderma* 52:279–289. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(92\)90042-6](https://doi.org/10.1016/0016-7061(92)90042-6)
- Gonzalez V, Vignati DAL, Leyval C, Giamberini L (2014) Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environment International* 71:148–157.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.019>

- Gupta GK, Krishnamurthy N (1992) Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews* 37:197–248. doi: 10.1179/imr.1992.37.1.197.
- Gwenzi W, Mangori L, Danha C, Chaukura N, Dunjana N, Sanganyado E (2018) Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of the Total Environment* 636:299–313, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>
- Han F, Shan XQ, Zhang J, Xie YN, Pei ZG, Zhang SZ, Zhu YG, Wen B (2005) Organic acids promote the uptake of lanthanum by barley roots. *New Phytologist* 165:481–492. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01256.x>
- Hu Z, Haneklaus S, Sparovek G, Schnug E (2006) Rare earth elements in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37:1381–1420. DOI: 10.1080/00103620600628680
- Hu G, Lin C, Yang Q, Yan Y, Huang H, Yu R, Cui J, Yan Y (2019) Distribution and source appointment of rare earth elements in offshore sediments of Western Xiamen Bay, Southeast China. *Journal of Geochemical Exploration* 201:31–39. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.007>
- Huang X, He E, Qiu H, Zhang L, Tang Y, Zhao C, Li M, Xiao X, Qiu R (2020) Do toxicokinetic and toxicodynamic processes hold the same for light and heavy rare earth elements in terrestrial organism *Enchytraeus crypticus*? *Environmental Pollution* 262:114234. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114234>
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry (2005) Nomenclature of inorganic chemistry. Recommendations. Periodic Table of the Elements Fm No. 2005.
- Jones DL (1997) Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation. *European Journal of Soil Science* 48:697–702. doi: 10.1111/j.1365-2389.1997.tb00569.x
- Kanazawa Y, Kamitani M (2006) Rare earth minerals and resources in the world. *Journal*

of Alloys and Compounds 408-412:1339–1343.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>

- Kotelnikova A, Fastovets I, Rogova O, Volkov DS, Stolbova V (2019) Toxicity assay of lanthanum and cerium in solutions and soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 167:20–28. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.117>
- Lapido-Loureiro, FE (2013) O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. R.L.C. dos Santos (Ed.). Rio de Janeiro: CETEM/MCTI
- Li J, Verweij RA, van Gestel CAM (2018) Lanthanum toxicity to five different species of soil invertebrates in relation to availability in soil. *Chemosphere* 193:412-420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.040>
- Li X, Chen Z, Chen Z, Zhang Y (2013) A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China. *Chemosphere* 93:1240–1246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.085>
- Liang T, Li K, Wang L (2014) State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. *Environmental Monitoring and Assessment* 186:1499–1513. DOI 10.1007/s10661-013-3469-8
- Liu D, Wang X, Zhang X, Gao Z (2013) Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings. *Plant, Soil and Environment* 59:196–200. <https://doi.org/10.17221/760/2012-pse>
- Loell M, Albrecht C, Felix-Henningsen P (2011) Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). *Plant and Soil* 349:303–317. DOI 10.1007/s11104-011-0875-y
- MacMillan GA, Chételat J, Heath JP, Mickpegakd R, Amyot M (2017) Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic. *Environmental Science Processes & Impacts* 19:1336–1345. DOI: 10.1039/c7em00082k
- Massari S, Ruberti M (2013) Rare earth elements as critical raw materials: Focus on

- international markets and future strategies. *Resources Policy* 38:36–43. doi: 10.1016/j.resourpol.2012.07.001.
- Mazhari SA, Sharifiyan Attar R (2015) Rare earth elements in surface soils of the Davarzan area, NE of Iran. *Geoderma Regional* 5:25–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geodrs.2015.03.001>
- Migaszewski ZM, Gałuszka A (2015) The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45:429–471. doi: 10.1080/10643389.2013.866622.
- Mihajlovic J, Bauriegel A, Stärk HJ, Roßkopf N, Zeitz J, Milbert G, Rinklebe J (2019) Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. *Applied Geochemistry* 102:197–217. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.002>
- Milićević T, Aničić Urošević M, Vuković G, Škrivanj S, Relić D, Frontasyeva MV, Popović A (2017) Assessment of species-specific and temporal variations of major, trace and rare earth elements in vineyard ambient using moss bags. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 144:208–215. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.028>
- Moreira CG, Carvalho TS, Oliveira C, Abreu LB, Castro ACS, Ribeiro PG, Bispo FH A, Boutin C, Guilherme LRG (2019) Ecological risk assessment of cerium for tropical agroecosystems. *Chemosphere* 221:124–131. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.195>
- Niemeyer JC, Nogueira MA, Carvalho GM, Cohin-De-Pinho SJ, Outeiro US, Rodrigues GG, et al. (2012) Functional and structural parameters to assess the ecological status of a metal contaminated area in the tropics. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 86:188–197. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.09.013>
- Oliveira C, Ramos SJ, Siqueira JO, Faquin V, Castro EM, Amaral DC, Techio VH, Coelho LC, Silva PHP, Schnug E, Guilherme LRG (2015) Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 122:136–144.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.020>

- Oral R, Pagano G, Siciliano A, Toscanesi M, Gravina M, Di Nunzio A, Palumbo A, Thomas PJ, Tommasi F, Burić P, Lyons DM, Guida M, Trifuoggi M (2019) Soil pollution and toxicity in an area affected by emissions from a bauxite processing plant and a power plant in Gardanne (southern France). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 170:55–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.122>
- Pang X, Li D, Peng A (2001) Application of rare-earth elements in the agriculture of china and its environmental behavior in soil. *Journal of Soils and Sediments* 1:124–129. <https://doi.org/10.1065/iss2001.05.013>
- Pourmand A, Dauphas N, Ireland TJ (2012) A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology* 291:38–54. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.08.011
- Ramos SJ, Dinali GS, Oliveira C, Martins GC, Moreira CG, Siqueira JO, Guilherme L RG (2016) Rare earth elements in the soil environment. *Current Pollution Reports* 2:28–50. DOI 10.1007/s40726-016-0026-4
- Rocio MAR, Silva MM, Carvalho PSL, Cardoso J (2012) Terras-raras: situação atual e perspectivas. *BNDES Setorial* 35:369–420. <https://doi.org/10.4135/9781412972048.n181>
- Shyam R, Aery NC (2012) Effect of cerium on growth, dry matter production, biochemical constituents and enzymatic activities of cowpea plants [*Vigna unguiculata* (L.) Walp.]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 12:1–14. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162012000100001>
- Šmuc NR, Dolenc T, Serafimovski T, Dolenc M, Vrhovnik P (2012) Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. *Geoderma* 183–184:1–11. doi:10.1016/j.geoderma.2012.03.009
- Thomas PJ, Carpenter D, Boutin C, Allison JE (2014) Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species.

- Chemosphere 96:57–66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.020>
- Tyler G (2004) Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil* 267:191–206. <https://doi.org/10.1007/s11104-005-4888-2>
- U.S. Geological Survey (2020) Mineral Commodity Summaries 2020
- USEPA - United States Environmental Protection Agency (2020) Technical Overview of Ecological Risk Assessment: Risk Characterization. <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/technical-overview-ecological-risk-assessment-risk>
- Van Gosen BS, Verplanck PL, Seal RR, II, Long KR, Gambogi J (2017) Rare-earth elements, chap. O of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., *Critical mineral resources of the United States - Economic and environmental geology and prospects for future supply*: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802: O1–O31, <https://doi.org/10.3133/pp1802O>.
- Vural A (2020) Investigation of the relationship between rare earth elements, trace elements, and major oxides in soil geochemistry. *Environmental Monitoring and Assessment* 192:123-134. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-8069-9>
- Wang L, Wang W, Zhou Q, Huang X (2014) Combined effects of lanthanum (III) chloride and acid rain on photosynthetic parameters in rice. *Chemosphere* 112: 355–361. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.069>
- Washio H, Miyamoto T. (1983) Effect of lanthanum ions on neuromuscular transmission in insects. *Journal of Experimental Biology* 107:405-414. PMID: 6142076
- Wen B, Yuan D, Shan X, Li F, Zhang S (2001) The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions. *Chemical Speciation and Bioavailability* 13:39–48. <https://doi.org/10.3184/095422901783726825>
- Wen B, Liu Y, Hu X, Shan X (2006) Effect of earthworms (*Eisenia fetida*) on the fractionation and bioavailability of rare earth elements in nine Chinese soils. *Chemosphere* 63:1179–1186. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.09.002

- Yuan Y, Cave M, Zhang C (2018) Using local Moran's I to identify contamination hotspots of rare earth elements in urban soils of London. *Applied Geochemistry* 88 (B): 167-178. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.011>
- Zeng Q, Zhu JG, Cheng HL, Xie ZB, Chu HY (2006) Phytotoxicity of lanthanum in rice in haplic Acrisols and Cambisols. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64:226–233. doi:10.1016/j.ecoenv.2005.03.016
- Zhang X, Wang L, Zhou A, Zhou Q, Huang X (2016) Alterations in cytosol free calcium in horseradish roots simultaneously exposed to lanthanum (III) and acid rain. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 126:62–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.014>
- Zhuang M, Zhao J, Li S, Liu D, Wang K, Xiao P, Yu L, Jiang Y, Song J, Zhou J, Wang L, Chu Z, Zhuang M, Zhao J, Li S, Liu D, Wang K, Xiao P, Yu L, Chu Z (2017) Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. *Chemosphere* 168:578–582. DOI:10.1038/s41598-017-10256-7

5.2 ARTIGO 2 - COMPARAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR) EM *DAPHNIA SIMILIS* SOB EXPOSIÇÃO ÚNICA E COMBINADA

Silvia Gonçalves Egler¹, Tamine Martins Roldão¹, Gabriel Oliveira Santos¹, Gisele Petronilho Heidelmann¹, Ellen Cristine Giese¹, Fabio Verissimo Correia², Enrico Mendes Saggioro^{3,4}

¹*Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, CEP: 21.941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

²*UNIRIO, Departamento de Ciências Naturais, Av. Pasteur, 458, Urca, 22290-20, Rio de Janeiro, Brasil*

³*Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Leopoldo Bulhões 1480, 21041-210 Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

⁴*Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental, Instituto Oswaldo Cruz, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Brasil, 4365 – Manguinhos, 21040-360 Rio de Janeiro, Brasil*

RESUMO

A crescente utilização de elementos terras raras (ETR) em tecnologias emergentes, medicina e agricultura aumenta a probabilidade de contaminação ambiental nos seus diferentes ciclos de vida. Este estudo visou avaliar o efeito tóxico agudo de lantânio (La), neodímio (Nd) e samário (Sm), individualmente e em misturas simples, sobre a sobrevivência do microcrustáceo *Daphnia similis*. Como água de diluição foi utilizado o meio MS (*Metal Solution*) com e sem os quelantes EDTA e cianocobalamina (MSq), objetivando avaliar seus efeitos na redução da biodisponibilidade dos ETR estudados. Individualmente, em MS a toxicidade decresceu na sequência $La > Sm > Nd$ e, em MSq a sequência foi inversa. MSq foi mais tóxico que MS. A maior toxicidade em MS ocorreu na mistura binária $Nd + La$ (1:1) e a menor na ternária $Sm + La + Nd$ (2:2:1). Em MSq a maior toxicidade ocorreu nos ensaios individuais e na mistura binária $Sm + La$ e os menores níveis na ternária (1:2:2). Em MS, 75% das interações foram aditivas, 19% antagônicas, e 6% sinérgicas. Em MSq, 56% foram sinérgicas, e 44% aditivas. A maior toxicidade em MSq indicou que a ausência dos quelantes pode aumentar a concentração de íons livres mais tóxicos.

Palavras-chave: ecotoxicologia aquática, lantanídeos, invertebrados, efeitos tóxicos

1. INTRODUÇÃO

O interesse no conhecimento dos efeitos dos Elementos Terras Raras (ETR) no ambiente vem aumentando devido à variedade de suas aplicações, particularmente, em tecnologias emergentes, indústrias verdes, agricultura e medicina (SOUSA FILHO *et al.*, 2019). Este aumento no uso destes elementos estratégicos potencializa a probabilidade de exposição e contaminação ambiental, assim tornando crucial a avaliação dos efeitos dos ETR (BLINOVA *et al.*, 2018, 2020; GONZÁLEZ *et al.*, 2014; 2015; HERRMANN *et al.*, 2014). Os ETR são compostos por 17 elementos químicos, sendo 15 lantanídeos, mais escândio e ítrio (ANDRADE, 2014; BARRY; MEEHAN 2000). Possuem propriedades similares, em função de sua distribuição eletrônica (GONZÁLEZ *et al.*, 2015; MARTINS; ISOLANI, 2005) e são encontrados em associação com outros elementos, como ferro, fósforo, titânio, zircônio, nióbio, estanho, cobre, ouro, tório, rádio, urânio, tornando provável sua presença de forma natural no solo, sedimentos e na água superficial e subterrânea (GONZÁLEZ *et al.*, 2015; HAXEL *et al.*, 2002).

As variadas aplicações das terras raras se devem às propriedades químicas, espectroscópicas, magnéticas e luminescentes (MARTINS; ISOLANI, 2005) que favoreceram a sua utilização em indústrias de alta tecnologia cuja demanda vem sendo cada vez maior (ANDRADE, 2014; HAXEL *et al.*, 2002; PEIXOTO *et al.*, 2012). A perspectiva é que as emissões de ETR para ecossistemas de água doce aumentem pelo aporte de águas residuais contendo estes elementos oriundos de mineração e descarte inadequado pós-consumo, emissões industriais de processos de beneficiamento no pré-consumo, rejeitos de mineração, beneficiamento e descarte pós-consumo, escoamento superficial de fontes difusas e deposição atmosférica decorrentes de particulados contaminados por fertilizantes e descarte inadequado pré e pós-consumo (BALUSAMY *et al.*, 2015; BLAISE *et al.*, 2008; BLINOVA *et al.*, 2020; GONZALEZ *et al.*, 2015, 2015; HERMANN *et al.*, 2014).

Os lantanídeos possuem características químicas e físicas semelhantes às do cálcio, em particular o raio iônico (GONZÁLEZ *et al.*, 2014, 2015). Esta semelhança faz com que os lantanídeos, especialmente La, Pr, Nd, Tm e Tb, reajam com componentes dos tecidos, podendo deslocar e substituir o cálcio em diferentes funções celulares, competindo por sítios de ligação ativos e influenciando diretamente nos processos químicos do organismo exposto (BARRY; MEEHAN, 2000; BROWN *et al.*, 1990; MARTINS; ISOLANI, 2005). A interação com sistemas biológicos cálcio-dependentes, provoca como consequência, a toxicidade

através da influência no metabolismo e no comprometimento funcional (BARRY; MEEHAN, 2000; DAS *et al.*, 1988; GONZÁLEZ *et al.*, 2015; THOMAS *et al.*, 2014).

Embora haja poucos casos registrados de contaminação por lantanídeos, a exposição ambiental e humana vem aumentando (GWENZI *et al.*, 2018; PAGANO *et al.*, 2015a) e há registros de bioacumulação de ETR em solos, vegetais (LI *et al.*, 2010), assim como em cabelo humano na China (GONZÁLEZ *et al.*, 2015; HERRMANN *et al.*, 2014). A exposição aos ETR pode causar danos aos pulmões, fígado, baço, sangue e cérebro, chegando a casos de coma (HALEY, 1965; PAGANO *et al.*, 2015b). Diante destas informações, estudos sobre ecotoxicidade, bioacumulação e modo de ação devem ser desenvolvidos para um melhor entendimento e prevenção dos riscos associados à sua disposição (GONZALEZ *et al.*, 2014, 2015).

Os mecanismos pelos quais os elementos terras raras (ETR) afetam o ambiente aquático não são claros, uma vez que em corpos hídricos diversos fatores influenciam a mobilidade e biodisponibilidade de ETR (HERMANN *et al.*, 2016). Parâmetros como dureza, concentração, tipo de ligantes orgânicos e inorgânicos, espécies, adsorção a coloides e particulados influenciam essa dinâmica, sendo o pH e a temperatura os principais responsáveis pela solubilidade (GONZÁLEZ *et al.*, 2015; HERRMANN *et al.*, 2016). Estas características podem ser determinantes em relação à composição dos meios utilizados nos bioensaios e na toxicidade observada (BLINOVA *et al.*, 2018). A precipitação pela formação de fosfatos ou carbonatos pode diminuir a concentração do elemento testado na solução-teste, do início para o final do ensaio, resultando em uma baixa toxicidade (GONZÁLEZ *et al.*, 2015; HERRMANN *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2016; VUKOV *et al.*, 2016).

Os microcrustáceos da ordem Cladocera, do gênero *Daphnia*, são muito utilizados como organismos-teste em ensaios de ecotoxicologia devido à sua disponibilidade, estabilidade taxonômica e sensibilidade (DOMINGUES; BERTOLETTI, 2006). São bioindicadores importantes, porque ingerem contaminantes dissolvidos e sólidos pelas brânquias e sistema digestivo (LINGOTT *et al.*, 2016). Ocorrem em diferentes nichos dos ecossistemas aquáticos, e com características que os tornam apropriados para uso em ensaios de ecotoxicidade aquática, tais como, tamanho pequeno, sensibilidade a uma grande variedade de substâncias tóxicas, ampla distribuição, reprodução partenogenética, técnicas de cultivo conhecidas, ninhadas maiores, densidade populacional alta e taxas de crescimento populacionais altas (SARMA; NANDINI, 2006).

Estudos de toxicidade dos elementos, Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, e Er realizados com as espécies de *Daphnia* spp. observaram a influência da dureza do meio utilizado no ensaio na toxicidade aguda em *D. carinata* e *D. magna* (BARRY; MEEHAN, 2000; CARDON *et al.*, 2019). Em ensaios crônicos a mortalidade de adultos foi o desfecho mais sensível do que o crescimento ou produção de jovens em *D. magna* (BARRY; MEEHAN, 2000; BLINOVA *et al.*, 2018; VAN HOECKE *et al.*, 2009). Efeitos sobre a reprodução tais como, aumento transitório na fecundidade, atraso na maturação, produção de ninhadas maiores, de tamanho corporal menor e mortalidade de neonatos foram observados em *D. magna* (BARRY; MEEHAN, 2000, BLINOVA *et al.*, 2018, GALDIERO *et al.*, 2019; LURLING; TOLMA, 2010). Danos e acúmulo de ETR no trato digestivo reduziram a alimentação e adesão na carapaça reduzindo capacidade de natação, inibição da muda e redução no crescimento em *D. magna* (BALUSAMY *et al.*, 2015, GAISER *et al.*, 2011; LINGOTT *et al.*, 2016), toxicidade aguda de ETR individualmente e em misturas em *D. similis* (BERGSTEN-TORRALBA *et al.*, 2020), e efeitos agudos em *D. pulex* (VUKOV *et al.*, 2016). Enzimas antioxidantes, catalase (CAT), superóxido dismutase (SOD), e glutathione s-transferase (GST) e a expressão de genes transportadores de cassetes de ligação de ATP (ABC), foram determinados na ativação dos processos de desintoxicação em ensaios de toxicidade crônica com *D. magna* (GALDIERO *et al.*, 2019).

A maioria dos estudos, com exceção de Bergsten-Torralba e colaboradores (2020) e Romero-Freire e colaboradores (2019), utilizaram concentrações-teste unitárias dos ETR em meios com diferentes características, mas no ambiente aquático os organismos estão expostos a misturas complexas de contaminantes. O estudo de misturas permite a compreensão dos efeitos combinados das substâncias presentes em efluentes que se originam de diferentes fontes de contaminantes, resíduos, ar e água residuais que terminam nos corpos hídricos (BALUSAMY *et al.*, 2015; BLAISE *et al.*, 2008; BLINOVA *et al.*, 2020; GONZALEZ *et al.*, 2015, 2015; HERMANN *et al.*, 2014).

Os métodos de avaliação da toxicidade de misturas complexas estão baseados na aditividade em misturas binárias, com modelos matemáticos que consideram compostos que agem de forma semelhante, e que podem ser avaliados em conjunto com base no princípio de concentração de adição (*concentration addition – CA, dose addition or Loewe additivity*) (BACKHAUS; FAUST, 2012). Assim, a toxicidade permanece constante mesmo que uma das substâncias seja substituída por outra substância química (BACKHAUS; FAUST, 2012). Cada substância em qualquer concentração contribui, em concentrações menores do que a sua

concentração individual de efeito, para o efeito combinado global da mistura (BACKHAUS; FAUST, 2012; JAKOBS *et al.*, 2020).

No outro modelo os compostos agem de forma não semelhante, mas independentemente, com ação independente (*independence action – IA, response addition or Bliss independence*) (ALTENBERG *et al.*, 2013). O efeito previsto é combinado, multiplicando o efeito individual dos componentes da mistura, que interagem em diferentes sítios alvos moleculares (BACKHAUS; FAUST, 2012). Apenas os constituintes da mistura que estão em concentrações acima da sua concentração individual de efeito são capazes de contribuir para o efeito combinado global da mistura (JAKOBS *et al.*, 2020). No modelo também não existe nenhuma interação entre os componentes da mistura, não influenciando na absorção, distribuição ou metabolização (BACKHAUS; FAUST, 2012).

Desvios destes dois modelos podem ocorrer quando casos de sinergismo/ antagonismo entre contaminantes estão presentes. Estas interações podem ser causadas por interações físico-químicas, toxicocinéticas ou toxicodinâmicas, com difícil previsão e possível subestimação dos efeitos da mistura (ALTENBURGER *et al.*, 2013).

Assim, conhecer os níveis tóxicos dos ETR individualmente e/ou combinados para organismos aquáticos é extremamente útil para determinar valores orientadores em estudos de avaliação de risco, na remediação, reciclagem e eliminação dos resíduos nos solos e corpos receptores (BLINOVA *et al.*, 2018; DE SÁ PAYE *et al.*, 2016). Fatores que determinam a inibição da toxicidade de ETR foram observados como a competição com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , precipitação em forma de carbonatos e fosfatos em pH alto, especiação, complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos (EL-AKL *et al.*, 2015; ROMERO-FREIRE *et al.*, 2019; SNELLER *et al.*, 2000; WELTJE *et al.*, 2002).

As interações entre os ETR em espécies de *Daphnia* spp. expostas à misturas binárias e ternárias e os efeitos tóxicos resultantes devem ser mais bem avaliados. Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a toxicidade de nitratos de três ETR, lantânio [$\text{La}(\text{NO}_3)_3$], neodímio [$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$] e samário [$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$], individualmente e em misturas binárias e ternárias, sobre a sobrevivência do microcrustáceo *Daphnia similis* (Crustacea, Daphniidae); comparar os efeitos tóxicos de dois meios com e sem quelantes utilizados nos ensaios; identificar a ordem de toxicidade entre os ETR, os tipos de interações observadas nas misturas e relacionar a toxicidade conjunta observada com as proporções dos elementos nas misturas testadas.

2. MATERIAL E METODOS

2.1 Solução-estoque de ETR e configuração de exposição

Os três óxidos de lantânio (La_2O_3 , marca PIDC, CAS# 1312-81-8), neodímio (Nd_2O_3 , marca PIDC, CAS# 7440-00-8) e samário (Sm_2O_3 , marca PIDC, CAS# 7440-19-9) utilizados nos ensaios foram fornecidos pela Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais (COPMA) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Os ETR estudados foram escolhidos por estarem entre os quatro ETR mais abundantes na crosta terrestre, La – 19 g.t^{-1} , Nd – 24 g.t^{-1} , e Sm – $6,5 \text{ g.t}^{-1}$ (ABRÃO, 1994) e por serem amplamente utilizados em fertilizantes agrícolas e indústrias-verdes (HERMANN *et al.*, 2014).

Os efluentes sintéticos de nitrato de ETR testados foram preparados a partir de soluções-estoque de 5 g.L^{-1} obtidas pela solubilização dos óxidos de lantânio (La_2O_3), neodímio (Nd_2O_3) e samário (Sm_2O_3) em ácido nítrico (HNO_3) (marca Qhemis, CAS# 7697-37-2) p.a. a 70%. O pH inicial ácido das soluções-estoque ficaram fora da faixa de tolerância do organismo-teste (ABNT 2016; USEPA 2002), assim foi realizado o ajuste das alíquotas da solução-estoque e das soluções-teste para $6,0 \pm 0,5$ antes do início dos ensaios. O pH foi ajustado utilizando soluções de 0.001, 0.01, 1, 2 e 4 M de NaOH.

Foram avaliados os elementos individualmente (concentração nominal: $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$; $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$; $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$; 15 mg.L^{-1} ; 20 mg.L^{-1} ; 30 mg.L^{-1} e 40 mg.L^{-1}) e em misturas dos três ETR em três proporções binárias (v/v) de Sm + La, Sm + Nd e Nd + La com 1:1, 1:2 e 2:1 e em sete proporções ternárias (v/v) de Sm + La + Nd com 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2, 2:1:1, 1:2:2, 2:1:2 e 2:2:1. As proporções das misturas foram preparadas com as mesmas concentrações-teste de soluto utilizado nos ensaios com os ETR individuais.

As análises químicas das concentrações-teste nominais foram realizadas na Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O método utilizado foi a Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, sigla em inglês) no equipamento marca Horiba – Jobin Yvon, modelo Ultima-2. As linhas por elemento e os limites de detecção foram: 333.749, La, $0,006 \text{ mg.L}^{-1}$; 398.852, La, $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$; 360.948, Sm, $0,006 \text{ mg.L}^{-1}$; 446.734, Sm, $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$; 395.115, Nd, $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$; 410.946, Nd, $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

2.2 Ensaios com *Daphnia similis*

O cultivo de *Daphnia similis* foi mantido em meio *Metal Solution* (MS, Tabela 1) (ABNT 2016), com pH entre 7 e 7,6 (marca Digimed, modelo DM-22), dureza entre 40 e 48 mg de $\text{CaCO}_3\text{L}^{-1}$ e oxigênio dissolvido (O.D., marca Digimed, modelo DM-4P) superior a 5 mg L^{-1} . Os organismos foram mantidos em câmaras de B.O.D. (marca Tecnal, modelo 411D) na temperatura de 20 ± 2 °C, fotoperíodo de 16 h de luz e 8 h de escuro e iluminação de 500 a 1000 lux, em recipientes de vidro de 2000 mL contendo 50 a 60 organismos em cada recipiente. Os organismos foram divididos por faixa etária em 0 – 7 dias, 7 – 14 dias, 14 – 21 dias e 21 – 28 dias. O cultivo foi alimentado diariamente com suspensão algácea de *Raphidocelis subcapitata*, na quantidade de 1 a 5×10^5 células por organismo. Ensaio de sensibilidade foram realizados mensalmente com cloreto de sódio (NaCl) como substância de referência (ABNT 2016; USEPA 2002).

Tabela 1. Composição química do meio MS (*Metal Solution*) usado como água de diluição nas soluções-teste.

Solução (volume final)	Composto químico	Quantidade (g)	Volume (mL) por Litro
1 (1 L)	NaNO_3	10,0	5,0
	Na_2SiO_3	1,7183	
	KH_2PO_4	1,8125	
	K_2HPO_4	2,0	
2 (1 L)	KCl	2,0	5,0
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5,14555	
3 (500 mL)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24,4769	1,0
4 (2 L)	EDTA	2,5	4,0
	H_3BO_3	2,8	

	FeCl ₃ ,6H ₂ O	0,966	
	MnCl ₂ ,4H ₂ O	0,36	
	LiCl	0,3035	
	RbCl	0,071	
	SrCl ₂ ,6H ₂ O	0,1517	
	NaBr	0,0321	
	Na ₂ MoO ₄ ,2H ₂ O	0,063	
	CuCl ₂ ,2H ₂ O	0,0336	
	ZnCl ₂	0,026	
	CoCl ₂ ,6H ₂ O	0,0101	
	KI	0,0033	
<hr/>			
5 (1 L)	SeO ₂	0,0014	1,0
<hr/>			
6 (1 L)	NH ₄ VO ₃	0,0011	1,0
<hr/>			
7 (1 L)	B12 vitamina	0,0010	1,0
<hr/>			

O ensaio agudo com *D. similis* seguiu as normas ABNT (2016) e USEPA (2002). As soluções-teste foram preparadas com meio MS como água de diluição, e um controle com apenas meio MS. Em sua formulação o meio MS possui os quelantes EDTA (Ácido etilenodiaminotetracético) e cianocobalamina que podem complexar os ETR tornando-os não biodisponíveis aos organismos testados (TANG *et al.*, 2018). Para testar esta característica foram realizados ensaios com o meio MS sem estes quelantes (MSq). Vinte jovens, com 6 a 24 h de vida, divididos em quatro replicatas foram expostos durante 48 h sob as mesmas condições do cultivo, mas sem iluminação e alimentação. No início e final do ensaio o pH e O.D. foram medidos. Ao final das 48 h os organismos imóveis foram contabilizados e o resultado expresso em concentração efetiva mediana (CE50), concentração que causa

imobilidade em 50% dos organismos testados.

A validação do ensaio é alcançada quando no controle a mortalidade for inferior ou igual a 10% dos organismos expostos e os resultados do ensaio de sensibilidade estar contidos no intervalo de ± 2 DP (desvio-padrão) das médias dos ensaios anteriores.

2.3 Análise dos dados

Para a determinação do tipo de interação foi utilizado o modelo de Concentração Aditiva (CA), que considera que todos os elementos da mistura têm um mecanismo de ação e toxicidade semelhantes (BLINOVA *et al.*, 2018). Os resultados foram expressos em Unidade Tóxica (PANOUILLÈRES *et al.*, 2007), pela equação 1:

$$UT_m = \sum \left(\frac{\text{Concentração de ETR na CE50 da mistura}}{\text{CE50 do ETR individual}} \right) \quad (1)$$

Onde:

TU_m – Unidade tóxica da mistura

ETR – elemento terra rara

CE50 – concentração efetiva mediana

Quando a soma for igual a 1 as interações são aditivas, as substâncias não interagem entre si. Se a soma for menor que 1, as substâncias da mistura interagem de forma antagônica, o efeito é menor do que aditivo, e um elemento inibe parcialmente ou totalmente a ação do outro; se a soma for maior que 1, a mistura tem efeitos sinérgicos, o efeito é maior do que aditivo, e um elemento potencializa os efeitos do outro componente (ATSDR, 2004).

A diferença estatisticamente significativa entre os resultados das CE50 foi determinada pela inspeção dos limites de confiança (se não houver sobreposição eles serão considerados diferentes). Quando os limites de confiança das CE50 se sobrepuseram, foi realizada uma comparação com aplicação do erro padrão das diferenças médias utilizando a equação, baseada em USEPA (1985), equação 2.

$$G = \sqrt{(\log(LS_{(1)} \div CE50_{(1)}))^2 + (\log(LS_{(2)} \div CE50_{(2)}))^2} \quad (2)$$

Onde:

LS – limite superior do intervalo de confiança referente ao ensaio 1 ou 2

Após calcula-se $H = 10^G$ e Z , sendo $Z = CE50 \text{ superior} \div CE50 \text{ inferior}$.

Se $Z > H$ existe diferença significativa entre os valores de CE50.

Estas análises foram realizadas separadamente entre os ETR individualmente, entre as misturas binárias e entre as ternárias. As replicatas são identificadas pelos números, quando similares cada uma tem um número (1, 2 e 3), quando similar a outra replicata, recebe o número desta similar (p. ex., 123, 12, 13, 23). A validação do ensaio é alcançada quando no controle a imobilidade for inferior ou igual a 10% dos organismos expostos e os resultados do ensaio de sensibilidade realizado com NaCl estarem contidos no intervalo de ± 2 DP (desvio-padrão) das médias dos ensaios anteriores (ABNT 2016). O valor obtido na carta controle foi $CE50 = 2252.9 \pm 198.67 \text{ NaCl mg.L}^{-1}$.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o teste Shapiro-Wilks para normalidade, os testes t-Student para amostras independentes em dados paramétricos e Mann-Whitney em não paramétricos, os programas *Trimmed Spearman-Kärber* e Excel 365.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo foram realizados ensaios de toxicidade aguda com três ETR, individualmente e em misturas binárias e ternárias, em diferentes proporções, pouco encontradas na literatura. Foram identificados efeitos tóxicos na sobrevivência dos organismos nos dois meios utilizados, com diferença entre os elementos individualmente e nas misturas, e as interações observadas foram aditivas, antagonicas e sinérgicas.

Entre os três ETR estudados, lantânio está entre os mais estudados em ecossistemas aquáticos (BLINOVA *et al.*, 2020; HERMANN *et al.*, 2016) e terrestres (EGLER *et al.*, 2022), os outros dois ETR foram pouco pesquisados. Estudos sobre a toxicidade de Sm observaram bioacumulação e/ou a presença de biomarcadores moleculares (BONNAIL *et al.*, 2017; HANANA *et al.*, 2018), toxicidade humana (RIM *et al.*, 2013) e toxicidade reprodutiva em camundongos machos (ZHANG *et al.*, 2014). Nos realizados com Nd foi observado toxicidade aguda (BLINOVA *et al.*, 2018; KURVET *et al.*, 2017), e bioacumulação (BONNAIL *et al.*, 2017).

Os resultados medidos em Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES sigla em inglês) das concentrações nominais utilizadas nos ensaios individuais e nas proporções das misturas por concentrações-teste utilizadas são apresentados na Tabela 2.

Alguns autores que realizaram análises químicas de concentrações nominais de soluções-teste em diferentes meios usados e no início e final dos ensaios de toxicidade com *D. magna* (BLINOVA *et al.*, 2018, 2020; GONZALEZ *et al.*, 2015; LÜRLING; TOLMAN, 2010; ROMERO-FREIRE *et al.*, 2019) e *D. carinata* (BARRY; MEEHAN, 2000) encontraram valores iguais, acima ou abaixo das concentrações nominais e/ou maior presença de precipitado nas soluções-teste mais concentradas. Estes resultados foram atribuídos ao tipo de meio utilizado (pH, dureza, formação de complexos inorgânicos e orgânicos, especiação), tempo de exposição (ensaio agudo ou crônico), concentração nominal das soluções-teste (não observação de toxicidade) e diminuição da concentração medida no final dos ensaios (fase dissolvida). Em nossos experimentos as análises químicas das soluções- teste foram realizadas após o preparo com solubilização total da amostra. Os resultados analíticos obtidos das concentrações nominais dos três ETR, nos meios MS e MSq, apresentaram precisão alta, Coeficientes de Variação baixo ($CV \leq 15\%$, dados não apresentados), e exatidão baixa, Erro Relativo alto ($\pm 15\%$, quando o viés é positivo, o valor obtido é maior que o esperado e quando o viés é negativo, é o oposto, dados não apresentados), em alguns resultados (Tabela 2), em geral os dados permaneceram dentro do intervalo de viés recomendado.

Tabela 2. Resultados da análise química e desvio padrão das concentrações nominais realizadas em ICP-OES (sigla em inglês) nos meios MS (*Metal Solution*) e MSq sem quelantes para *Daphnia similis*, * fora do intervalo de precisão - $\pm 15\%$.

Concentrações (mg,L ⁻¹) e meios/Elementos e misturas	Nominal	Mensuradas					
		MS			MS sem quelantes		
		Sm	La	Nd	Sm	La	Nd
Sm	2,5	2,45 \pm 0,02			2,78 \pm 0,04		
	5	5,05 \pm 0,03			5,23 \pm 0,03		
	10	9,79 \pm 0,12			10,54 \pm 0,13		
	20	19,68 \pm 0,25			19,82 \pm 0,16		
	30	29,96 \pm 0,45			31,23 \pm 0,47		
	40	40,38 \pm 0,62			41,92 \pm 0,16		
La	2,5		2,21 \pm 0,02			2,31 \pm 0,02	
	5		4,28 \pm 0,05			4,53 \pm 0,09	
	10		8,65 \pm 0,08			9,25 \pm 0,14	
	20		16,86 \pm 0,08*			17,76 \pm 0,03	
	30		25,04 \pm 0,02*			25,30 \pm 0,30*	
	40		34,01 \pm 0,19			34,61 \pm 0,37	
Nd	2,5			1,83 \pm 0,04*			2,24 \pm 0,02
	5			3,81 \pm 0,04*			4,35 \pm 0,16
	10			7,84 \pm 0,01*			8,78 \pm 0,14
	20			15,2 \pm 0,19*			17,03 \pm 0,07
	30			22,76 \pm 0,14*			24,84 \pm 0,40*
	40			30,6 \pm 0,41*			34,44 \pm 0,43

Sm-La

1:1	2,5	$2,5 \pm 0,02$	$2,22 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,05$
	5	$5,01 \pm 0,08$	$4,48 \pm 0,04$	$5,0 \pm 0,03$	$4,6 \pm 0,08$
	10	$10,53 \pm 0,12$	$9,18 \pm 0,38$	$10,50 \pm 0,18$	$9,4 \pm 0,02$
	15	$15,45 \pm 0,51$	$14,3 \pm 0,35$	$15,40 \pm 0,17$	$13,30 \pm 0,28$
	20	$20,53 \pm 0,52$	$18,8 \pm 0,43$	$20,50 \pm 0,17$	$18,40 \pm 0,69$
	25	$24,88 \pm 0,25$	$22,67 \pm 0,42$	$25,8 \pm 0,21$	$18,40 \pm 0,69$
	30	$31,09 \pm 0,39$	$28,5 \pm 0,81$	$30,40 \pm 0,50$	$26,80 \pm 0,11$
	40	$41,14 \pm 0,50$	$38,3 \pm 0,60$	$40,60 \pm 0,15$	$35,50 \pm 1,04$
	1:2	2,5	$2,7 \pm 0,05$	$4,71 \pm 0,14$	$2,5 \pm 0,03$
5		$5,31 \pm 0,09$	$9,5 \pm 0,37$	$5,0 \pm 0,01$	$9,0 \pm 0,07$
10		$10,38 \pm 0,17$	$18,95 \pm 0,37$	$10,30 \pm 0,13$	$18,6 \pm 0,29$
15		$16,25 \pm 0,17$	$28,37 \pm 0,67$	$15,60 \pm 0,23$	$27,80 \pm 0,59$
20		$20,59 \pm 0,34$	$36,33 \pm 0,15$	$20,30 \pm 0,29$	$36,30 \pm 0,04$
25		$25,24 \pm 0,60$	$49,04 \pm 0,64$	$25,50 \pm 0,13$	$45,70 \pm 0,87$
30		$30,3 \pm 0,27$	$56,57 \pm 1,92$	$31,30 \pm 0,24$	$55,30 \pm 0,77$
40		$40,45 \pm 0,15$	$74,84 \pm 1,84$	$41,10 \pm 0,25$	$74,0 \pm 1,36$
2:1		2,5	$5,4 \pm 0,09$	$2,41 \pm 0,11$	$5,0 \pm 0,04$
	5	$11,01 \pm 0,05$	$4,84 \pm 0,04$	$10,20 \pm 0,12$	$4,6 \pm 0,09$
	10	$20,46 \pm 0,18$	$9,8 \pm 0,23$	$20,90 \pm 0,15$	$9,50 \pm 0,06$
	15	$30,71 \pm 0,34$	$14,3 \pm 0,18$	$30,40 \pm 0,29$	$13,80 \pm 0,28$
	20	$41,62 \pm 0,79$	$19,1 \pm 0,28$	$41,40 \pm 0,30$	$18,20 \pm 0,40$
	25	$52 \pm 0,53$	$24,61 \pm 0,59$	$50,0 \pm 0,31$	$22,40 \pm 0,51$
	30	$64,82 \pm 0,36$	$28,82 \pm 0,38$	$61,20 \pm 0,40$	$27,80 \pm 0,37$
	40	$84,58 \pm 1,38$	$38,5 \pm 0,60$	$81,30 \pm 0,85$	$35,80 \pm 1,17$

Sm-Nd

1:1	2,5	2,61 ± 0,03	2,41 ± 0,05	2,60 ± 0,15	2,10 ± 0,01*
	5	5,17 ± 0,04	4,78 ± 0,18	5,0 ± 0,06	4,50 ± 0,05
	10	9,85 ± 0,24	9,38 ± 0,18	10,50 ± 0,10	9,40 ± 0,03
	15	15,93 ± 0,18	14,69 ± 0,15	14,90 ± 0,16	13,60 ± 0,08
	20	20,28 ± 0,56	18,73 ± 0,07	20,90 ± 0,20	18,60 ± 0,22
	25	24,82 ± 0,19	23,78 ± 0,79	25,10 ± 0,25	23,10 ± 0,04
	30	30,22 ± 0,67	28,33 ± 0,88	31,60 ± 0,39	28,20 ± 0,65
	40	39,49 ± 0,31	37,41 ± 0,06	41,90 ± 0,29	37,50 ± 0,25
1:2	2,5	2,69 ± 0,03	4,49 ± 0,03	2,50 ± 0,56	4,60 ± 0,06
	5	5,27 ± 0,11	9,02 ± 0,1	5,20 ± 0,05	9,70 ± 0,29
	10	9,83 ± 0,1	18,49 ± 0,28	11,30 ± 0,04	19,40 ± 0,17
	15	15,43 ± 0,06	26,86 ± 0,32	17,10 ± 0,16	29,60 ± 0,23
	20	20,17 ± 0,06	38,04 ± 1,23	23,0 ± 0,11	40,90 ± 0,38
	25	25,37 ± 0,47	44,35 ± 1,31	30,10 ± 0,30*	52,50 ± 0,44
	30	29,69 ± 0,54	54,9 ± 0,71	37,70 ± 0,34*	65,70 ± 1,27
	40	40,01 ± 1,41	73,07 ± 0,88	50,70 ± 0,31*	91,50 ± 1,69
2:1	2,5	5,16 ± 0,09	2,57 ± 0,08	5,30 ± 0,05	2,40 ± 0,04
	5	10,04 ± 0,06	4,95 ± 0,15	10,30 ± 0,23	4,80 ± 0,05
	10	20,43 ± 0,16	10,08 ± 0,18	20,20 ± 0,24	10,20 ± 0,30
	15	30,39 ± 0,58	15,61 ± 0,43	30,10 ± 0,15	14,70 ± 0,26
	20	40,52 ± 0,46	20,01 ± 0,38	40,60 ± 0,59	20,10 ± 0,41
	25	50,26 ± 0,38	25,26 ± 0,33	50,50 ± 0,56	24,70 ± 0,70
	30	60,54 ± 0,25	29,78 ± 0,71	60,90 ± 0,91	29,40 ± 0,87
	40	81,36 ± 1,63	39,37 ± 0,71	82,30 ± 1,47	39,0 ± 0,56
Nd-La					
1:1	2,5	2,26 ± 0,06	2,27 ± 0,03	2,60 ± 0,02	2,20 ± 0,03

	5		4,32 ± 0,04	4,61 ± 0,02		4,70 ± 0,03	4,10 ± 0,03*
	10		8,95 ± 0,19	9,81 ± 0,12		9,90 ± 0,20	9,20 ± 0,29
	15		13,24 ± 0,16	14,29 ± 0,18		14,10 ± 0,28	13,50 ± 0,24
	20		17,3 ± 0,26	19,48 ± 0,40		19,60 ± 0,18	17,80 ± 0,60
	25		23,11 ± 0,50	24,43 ± 0,45		24,40 ± 0,47	22,40 ± 0,30
	30		27,33 ± 0,08	28,41 ± 0,45		27,80 ± 0,87	26,80 ± 0,69
	40		36,07 ± 0,84	37,92 ± 0,65		37,50 ± 0,44	32,20 ± 6,84*
1:2	2,5		4,67 ± 0,17	2,44 ± 0,01		4,60 ± 0,11	2,0 ± 0,03*
	5		6,84 ± 0,31*	4,82 ± 0,08		9,10 ± 0,11	4,10 ± 0,03*
	10		18,06 ± 0,58	10,21 ± 0,26		17,50 ± 0,46	8,70 ± 0,12
	15		27,99 ± 0,51	15,53 ± 0,44		26,50 ± 1,07	12,80 ± 0,64
	20		36,7 ± 0,41	19,98 ± 0,26		36,10 ± 1,08	17,0 ± 0,19
	25		47,2 ± 1,17	23,97 ± 0,10		45,0 ± 0,68	21,70 ± 0,24
	30		56,1 ± 0,42	29,57 ± 0,65		53,40 ± 0,93	25,40 ± 0,61*
	40		72,8 ± 0,42	38,73 ± 0,54		73,30 ± 0,87	34,20 ± 0,33
2:1	2,5		2,42 ± 0,02	4,82 ± 0,20		2,40 ± 0,02	3,90 ± 0,09*
	5		4,38 ± 0,05	9,49 ± 0,13		4,60 ± 0,03	8,60 ± 0,10
	10		8,95 ± 0,21	18,73 ± 0,14		9,70 ± 0,23	17,0 ± 0,38
	15		13,31 ± 0,19	28,33 ± 0,28		13,30 ± 0,19	25,30 ± 0,79*
	20		17,64 ± 0,11	39,43 ± 0,60		18,20 ± 0,43	34,90 ± 0,81
	25		22,78 ± 0,92	48,8 ± 0,35		21,90 ± 0,52	41,40 ± 0,70*
	30		27,17 ± 0,38	61,79 ± 0,19		25,80 ± 0,45	49,90 ± 0,42*
	40		35,63 ± 0,46	78,13 ± 1,22		36,50 ± 0,87	66,20 ± 0,33*
Sm-La-Nd							
1:1:1	2,5	2,63 ± 0,04	2,48 ± 0,02	2,78 ± 0,09	2,50 ± 0,05	2,40 ± 0,01	2,20 ± 0,04
	5	5,25 ± 0,07	4,53 ± 0,12	4,81 ± 0,05	5,0 ± 0,02	4,50 ± 0,01	4,40 ± 0,03

	10	10,43 ± 0,21	8,82 ± 0,14	9,67 ± 0,08	9,90 ± 0,15	8,70 ± 0,04	10,0 ± 0,12
	15	15,95 ± 0,29	13,38 ± 0,17	13,87 ± 0,25	14,50 ± 0,23	12,60 ± 0,04	13,60 ± 0,13
	20	19,73 ± 0,06	16,91 ± 0,13*	18,1 ± 0,37	19,40 ± 0,08	17,30 ± 0,22	17,90 ± 0,43
	25	24,85 ± 0,59	21,11 ± 0,67*	22,78 ± 0,24	24,20 ± 0,51	21,50 ± 0,20	22,30 ± 0,40
	30	30 ± 0,35	25,88 ± 0,93	27,15 ± 0,59	29,70 ± 0,15	26,0 ± 0,36	27,80 ± 0,29
	40	40,27 ± 0,76	34,43 ± 0,80	35,01 ± 0,33	38,20 ± 0,38	33,90 ± 0,55*	34,80 ± 0,13
1:2:1	2,5	2,76 ± 0,04	4,83 ± 0,09	2,59 ± 0,06	2,50 ± 0,01	4,50 ± 0,08	2,10 ± 0,05
	5	5,13 ± 0,08	9,01 ± 0,01	4,82 ± 0,08	5,10 ± 0,06	9,0 ± 0,25	4,60 ± 0,16
	10	11,06 ± 0,23	17,21 ± 0,45	9,68 ± 0,13	9,90 ± 0,08	18,0 ± 0,45	9,20 ± 0,11
	15	15,44 ± 0,27	27,06 ± 0,76	14,3 ± 0,34	15,30 ± 0,09	26,40 ± 0,17	13,80 ± 0,16
	20	19,67 ± 0,28	36,61 ± 1,06	17,82 ± 0,44	19,10 ± 0,20	34,30 ± 0,80	17,90 ± 0,54
	25	25,01 ± 0,11	45,28 ± 0,68	23,8 ± 0,67	24,60 ± 0,18	43,50 ± 1,17	22,40 ± 0,22
	30	29,61 ± 0,56	52,55 ± 1,04	26,15 ± 0,43	29,50 ± 0,50	51,9 ± 0,87	27,10 ± 0,41
	40	40,08 ± 0,43	68,54 ± 1,82	36,85 ± 0,87	37,90 ± 0,34	67,80 ± 0,95	35,0 ± 0,51
1:1:2	2,5	2,69 ± 0,04	2,66 ± 0,05	4,6 ± 0,11	2,50 ± 0,03	2,30 ± 0,02	4,30 ± 0,11
	5	5,23 ± 0,05	4,71 ± 0,05	9,12 ± 0,08	4,90 ± 0,09	4,40 ± 0,08	8,30 ± 0,09*
	10	10,51 ± 0,30	9,05 ± 0,08	17,75 ± 0,17	9,90 ± 0,02	8,90 ± 0,20	17,20 ± 0,55
	15	15,76 ± 0,22	14,07 ± 0,05	27,14 ± 0,75	14,30 ± 0,12	12,90 ± 0,24	25,70 ± 0,38
	20	21,02 ± 0,13	17,37 ± 0,19	36,4 ± 0,77	19,0 ± 0,08	17,0 ± 0,63	33,90 ± 0,32*
	25	24,98 ± 0,50	21,55 ± 0,42	45,76 ± 0,79	24,40 ± 0,13	20,70 ± 0,40*	43,20 ± 0,61
	30	31,32 ± 0,27	26,6 ± 0,21	54,4 ± 2,23	29,10 ± 0,30	25,80 ± 0,35	51,30 ± 0,63
	40	39,94 ± 0,03	34,65 ± 1,20	74,16 ± 2,32	37,20 ± 0,27	33,80 ± 0,40*	68,30 ± 0,27
2:1:1	2,5	5,14 ± 0,05	2,49 ± 0,03	2,65 ± 0,04	4,80 ± 0,07	2,40 ± 0,05	2,30 ± 0,05
	5	10,59 ± 0,21	4,78 ± 0,11	5,32 ± 0,17	9,40 ± 0,06	4,30 ± 0,07	4,50 ± 0,03
	10	20,44 ± 0,29	9,56 ± 0,19	9,97 ± 0,03	19,10 ± 0,30	8,80 ± 0,07	9,60 ± 0,08
	15	31,74 ± 0,10	13,9 ± 0,29	14,96 ± 0,14	29,0 ± 0,22	12,80 ± 0,23	14,60 ± 0,08

	20	40 ± 0,67	18,13 ± 0,23	18,84 ± 0,23	38,80 ± 0,30	17,20 ± 0,17	19,0 ± 0,27
	25	50,67 ± 0,23	21,58 ± 0,40	23,42 ± 0,79	48,70 ± 0,60	21,60 ± 0,12	24,40 ± 0,48
	30	62,16 ± 0,59	23,12 ± 0,11	29,28 ± 0,29	57,20 ± 0,64	25,40 ± 0,11*	27,80 ± 0,54
	40	80,64 ± 1,30	35,44 ± 0,21	37,25 ± 0,74	76,10 ± 1,40	33,70 ± 0,21*	37,0 ± 1,00
1:2:2	2,5	2,83 ± 0,01	4,83 ± 0,09	4,78 ± 0,12	2,50 ± 0,05	4,40 ± 0,01	4,0 ± 0,07*
	5	5,33 ± 0,09	9,41 ± 0,23	9,49 ± 0,10	5,0 ± 0,02	8,90 ± 0,10	8,60 ± 0,08
	10	10,91 ± 0,16	17,78 ± 0,11	18,43 ± 0,02	10,0 ± 0,10	16,90 ± 0,17*	17,0 ± 0,40
	15	15,73 ± 0,63	27,59 ± 0,68	27,29 ± 0,99	14,30 ± 0,18	25,40 ± 0,46*	25,10 ± 0,43*
	20	20,44 ± 0,14	37,01 ± 1,28	38,72 ± 0,30	19,10 ± 0,15	34,20 ± 1,09	33,50 ± 0,65*
	25	26,1 ± 0,17	45,54 ± 2,02	45,07 ± 1,02	23,60 ± 0,05	41,20 ± 0,47*	41,20 ± 1,36*
	30	29,48 ± 0,28	52,42 ± 0,61	54,21 ± 1,18	28,30 ± 0,25	49,80 ± 0,82*	50,60 ± 1,31*
	40	39,7 ± 0,55	72,16 ± 0,76	74,36 ± 1,68	37,30 ± 0,62	67,30 ± 0,92*	65,30 ± 1,51*
2:1:2	2,5	4,87 ± 0,08	2,39 ± 0,01	4,51 ± 0,09	4,70 ± 0,07	2,30 ± 0,02	4,20 ± 0,05*
	5	10,06 ± 0,15	4,31 ± 0,06	9,11 ± 0,28	9,40 ± 0,17	4,30 ± 0,07	8,60 ± 0,16
	10	19,6 ± 0,11	8,62 ± 0,20	17,67 ± 0,58	19,10 ± 0,13	8,90 ± 0,14	17,30 ± 0,24
	15	29,92 ± 0,45	12,89 ± 0,21	27,17 ± 0,47	27,50 ± 0,31	12,40 ± 0,18*	25,90 ± 0,14
	20	40,94 ± 0,94	17,62 ± 0,49	37,28 ± 0,87	37,10 ± 0,43	16,70 ± 0,33*	34,70 ± 0,45
	25	51,24 ± 0,15	21,02 ± 0,75*	46,84 ± 1,70	45,80 ± 0,22	20,20 ± 0,29*	42,0 ± 0,58*
	30	61,18 ± 1,59	25,66 ± 0,28	55,49 ± 1,78	55,80 ± 0,68	24,30 ± 0,54*	51,0 ± 1,94
	40	80,24 ± 1,81	32,6 ± 0,28	73,96 ± 1,21	74,0 ± 1,16	32,50 ± 0,45*	66,30 ± 0,80*
2:2:1	2,5	5,08 ± 0,13	4,53 ± 0,04	2,49 ± 0,04	4,70 ± 0,04	4,30 ± 0,06	2,30 ± 0,02
	5	10,16 ± 0,16	8,71 ± 0,27	4,85 ± 0,18	9,40 ± 0,11	8,0 ± 0,13*	4,50 ± 0,02
	10	20,26 ± 0,38	17,04 ± 0,52	10,07 ± 0,25	18,80 ± 0,28	16,80 ± 0,21*	9,70 ± 0,20
	15	29,41 ± 0,94	25,14 ± 0,26	14,86 ± 0,27	29,0 ± 0,34	25,80 ± 0,37	14,60 ± 0,25
	20	40,52 ± 0,69	34,19 ± 0,37	36,14 ± 0,71	38,0 ± 0,30	34,0 ± 0,22	18,70 ± 0,47
	25	50,23 ± 0,75	44,19 ± 0,95	43,65 ± 0,90*	48,80 ± 0,74	43,70 ± 0,93	24,30 ± 0,33

30	$60,28 \pm 0,89$	$52,37 \pm 0,18$	$51,48 \pm 0,80^*$	$57,90 \pm 0,45$	$51,90 \pm 0,47$	$28,10 \pm 0,61$
40	$84,55 \pm 1,44$	$68,91 \pm 2,56$	$73,88 \pm 0,20^*$	$76,90 \pm 1,26$	$67,10 \pm 1,42^*$	$38,70 \pm 0,59$

Os valores de pH ácidos das soluções-estoque dos três ETR foram ajustados para $6,99 \pm 0,53$ antes das preparações das soluções-teste. Os valores de pH no início e no final dos ensaios apresentaram valores próximos a neutralidade, durante os ensaios com os ETR individualmente, os valores de pH variaram de $6,25 \pm 1,08$ no início para $6,58 \pm 0,71$ no final, nos ensaios de misturas binárias de $6,13 \pm 0,75$ para $6,44 \pm 0,58$ e nas misturas ternárias de $6,23 \pm 0,65$ para $6,69 \pm 0,49$. Assim, foram realizados um total de 209 ensaios, sendo 27 em cada um dos meios MS e MSq e os ETR individualmente; com misturas simples binárias 52 com o MS e 46 com o MSq e com misturas simples ternárias, 29 com MS e 28 com MSq. Para as análises de toxicidade foram utilizados três ensaios por ETR e meios MS e MSq, respectivamente.

Nos ensaios com os ETR individualmente no meio MS, o lantânio foi o mais tóxico ($CE_{50} = 16,89, 17,85$ e $18,08 \text{ mg.L}^{-1}$), seguido de samário ($22,13, 22,36$ e $22,54 \text{ mg.L}^{-1}$) e neodímio ($23,59, 26,25$ e $26,45 \text{ mg.L}^{-1}$) (Tabela 3). No meio MSq, samário ($11,28, 12,53, 12,96 \text{ mg.L}^{-1}$) não foi significativamente diferente de lantânio ($13,26, 15,37$ e $16,05 \text{ mg.L}^{-1}$) e neodímio ($8,55, 9,19$ e $9,84 \text{ mg.L}^{-1}$), mas neodímio foi significativamente diferente de lantânio, com seu intervalo de confiança superior ($10,99$) menor que os valores dos intervalos de confiança de lantânio ($11,47$) (Tabela 3). Os valores de CE_{50-48h} obtidos indicam que neodímio foi o ETR mais tóxico no meio MSq, seguido de samário e lantânio, o inverso do observado no meio MS. Os valores das CE_{50} dos ETR individuais no meio MSq foram menores do que em MS ($t = 6,6060, p = 0,000$), indicando que aparentemente os quelantes presentes neste meio podem diminuir a biodisponibilidade dos ETR para os organismos-teste (Tabela 2). O EDTA também remove a maior parte do ETR ligado à parede celular, sem extrair o já internalizado (EL-AKL *et al.*, 2015).

A presença de ligantes orgânicos e inorgânicos, a competição com íons Ca e Mg, a especiação e a concentração de íons livres podem modificar o equilíbrio do fluxo dos ETR pela membrana plasmática através dos sítios de ligação (GALDIERO *et al.*, 2019; GONG *et al.*, 2019). Diminuição da toxicidade na presença de complexos de ETR+EDTA em meio contendo este reagente foi observado em estudos com a espécie de cnidário *Hydra attenuata* (Cnidaria: Hydrozoa) em ensaio de toxicidade com Ce, Gd e Lu, onde o complexo ETR-EDTA foi o mais abundante no meio ($> 99\%$) (GONZALEZ *et al.*, 2015), em ensaios de bioconcentração de La, Gd e Y com

Tabela 3. Resultados em CE50,48 h e modelo de Adição de Concentração (CA) em Unidade Tóxica (UT) dos ensaios de toxicidade aguda com soluções sintéticas de lantânio, neodímio e samário, individualmente e em misturas, em meios MS e MSq sem quelantes (EDTA e cianocobalamina), IC 95% = 95% Intervalo de Confiança, Letras iguais = diferença estatística não significativa; letras minúsculas = elementos individuais; letras maiúsculas = misturas binárias; numeros romanos = misturas ternárias; número da replicata (1, 2 e 3) = CE50 similares entre si; dois ou mais números (123, 12, 13, 23) = semelhante a outra replicata, UT – Unidade Tóxica, Aditivo, UT = 1, Sinérgico, UT > 1 e Antagonico, UT < 1 (PANOUILLÈRES *et al.*, 2007).

Tipo de meio/ETR e misturas	MS				MS sem quelantes					
	CE50 (mg L ⁻¹)	IC 95%		UT	Interação	CE50 (mg L ⁻¹)	IC 95%		UT	Interação
		Inferior	Superior				Inferior	Superior		
Samário	22,36 ^{a1}	21,13	23,67			11,28 ^{e1}	9,39	13,54		
	22,13 ^{a2}	21,27	23,02			12,53 ^{e2}	11,18	14,03		
	22,54 ^{a3}	21,11	24,07			12,96 ^{e3}	11,79	14,25		
Lantânio	16,89 ^{b1}	15,85	18,00			13,26 ^{e123,f1}	11,47	15,33		
	18,08 ^{b2}	16,34	20,01			15,37 ^{e3,f2}	12,98	18,20		
	17,85 ^{a3,b3}	15,89	20,06			16,05 ^{f3}	13,35	19,29		
Neodímio	23,59 ^{a123,e1}	21,35	26,07			9,84 ^{e1,g1}	8,81	10,99		
	26,45 ^{d1}	25,75	27,17			9,19 ^{e1,g2}	7,96	10,61		
	26,25 ^{d2}	25,58	26,93			8,55 ^{g3}	7,30	10,02		
Sm + La 1:1	20,43 ^{A1}	19,38	21,53	0,976		10,14 ^{J1}	8,86	11,60	0,892	
	21,31 ^{A2}	19,20	23,65	1,019		11,02 ^{J2}	9,41	12,90	0,969	
	20,80 ^{A3}	18,33	23,60	0,994		14,13 ^{K1}	13,11	15,23	1,243	
			Media	0,996	Aditiva		Media	1,035	Aditiva	
Sm + La 1:2	30,16 ^{B1}	26,69	34,07	0,967		20,71 ^{A123,B23,L13}	18,17	23,59	1,823	
	24,86 ^{B2}	20,34	28,94	0,797		24,59 ^{A23,B12,3M1}	22,19	27,25	2,164	

Sm + La 2:1	26,71 ^{B3}	22,09	32,30	0,856	A123,L13	18,19	16,08	20,57	1,601	Sinérgica	
			Media	0,873		Aditiva			Media		1,863
	20,32 ^{A123,C1}	18,91	21,83	0,389			9,57 ^{J12,N1}	8,37	10,94		0,560
	19,11 ^{A123,C12}	18,24	20,02	0,366			10,56 ^{J12,N123}	8,77	12,72		0,618
	22,68 ^{A23,B2,C13}	20,87	24,66	0,434			11,58 ^{J12,N23}	10,59	12,67		0,678
		Media	0,396	Antagonista			Media	0,619	Aditiva		
Sm + Nd 1:1	14,96 ^{D1}	13,51	16,56	0,632		12,37 ^{D12,O1}	11,31	13,52	1,063		
	13,12 ^{D12}	11,84	14,55	0,554		10,03 ^{P1}	8,46	11,88	0,862		
	16,00 ^{D13}	14,75	17,36	0,678		9,39 ^{P2}	7,96	11,09	0,807		
			Media	0,621	Aditiva			Media	0,911		Aditiva
Sm + Nd 1:2	28,18 ^{E1}	21,99	36,11	0,806		27,68 ^{E123,Q1}	23,50	32,61	2,363		
	30,60 ^{E2}	27,06	34,60	0,876		27,45 ^{E123,Q2}	23,61	31,92	2,343		
	27,92 ^{E3}	24,78	31,46	0,799		25,67 ^{E123,Q3}	21,45	30,72	2,191		
			Media	0,827	Aditiva			Media	2,299		Sinérgica
Sm + Nd 2:1	25,02 ^{E123,F1}	21,09	29,69	0,488		24,98 ^{E123,F123,Q123,R1}	22,39	27,86	1,462		
	24,64 ^{E123,F2}	20,51	29,59	0,480		20,81 ^{E13,Q123,R12}	17,03	25,42	1,218		
	28,81 ^{E123,F3}	24,91	33,31	0,562		26,44 ^{E123,Q123,R13}	24,56	28,46	1,548		
			Media	0,510	Aditiva			Media	1,409		Aditiva
Nd + La 1:1	11,81 ^{G1}	10,50	13,29	0,537		11,18 ^{G123,S1}	9,52	13,13	0,963		
	12,65 ^{G12}	11,79	13,58	0,575		11,19 ^{G123,S2}	9,65	12,98	0,964		
	10,25 ^{G13}	8,68	12,11	0,466		11,50 ^{G123,S3}	9,69	13,63	0,990		
		Media	0,526	Aditiva			Media	0,972	Aditiva		
Nd + La 1:2	24,15 ^{H1}	21,59	27,01	0,827		22,92 ^{H123,T1}	19,61	26,78	1,989		
	25,41 ^{H12}	21,80	29,62	0,871		19,14 ^{H12,T2}	16,18	22,64	1,661		
	28,73 ^{H23}	25,28	32,64	0,984		22,32 ^{H123,T3}	19,32	25,80	1,937		
		Media	0,894	Aditiva					1,862	Sinérgica	
Nd + La 2:1	19,59 ^{H12,I1}	14,41	26,56	0,361		16,17	13,53	19,33	0,907		

						I123,S23,T2,U1						
	23,51 ^{H12,I2}	22,40	24,68	0,433		12,05 ^{G123,} I1,S23,U2	9,12	15,92	0,676			
	23,09 ^{H12,I3}	21,79	24,46	0,426		13,86 G123,H1,S23,T2,U3	9,45	20,34	0,777			
			Media	0,407	Antagonista			Media	0,787	Aditiva		
Sm + La + Nd 1:1:1	22,04 ^{I13}	19,92	24,38	0,862		15,72 ^{I2,V23,XI1}	14,13	17,49	1,409			
	16,79 ^{I23}	14,36	19,62	0,853		16,32 ^{I23,V123,XI2}	14,97	17,79	1,426			
	19,31 ^{I123}	16,67	22,37	0,847		17,29 I23,V123,VII,XI3	16,35	18,28	1,441			
			Media	0,854	Aditiva			Media	1,425	Aditiva		
Sm + La + Nd 1:2:1	28,31 ^{III}	26,42	30,33	1,066		18,33 I23,V123,VII13,XI23, XIII1	16,47	20,40	1,550			
	24,66 ^{I1,III1}	21,94	27,73	1,056		19,65 I123,V123,VII13,XI3, XII2	17,16	22,51	1,562			
	38,10 ^{IV1}	34,61	41,95	1,089		15,88 I23,V123,XI23,XII3	13,41	18,82	1,576			
			Media	1,071	Aditiva			Media	1,563	Sinérgica		
Sm + La + Nd 1:1:2	19,22 ^{I123,V1}	16,43	22,48	0,496		19,84 I1,III1,V123,VII123, XII,XIII,XIII1	16,08	24,47	2,052			
	18,35 ^{I123,V2}	14,95	22,52	0,478		27,45 I1,III1,III1,V12,VIII1, XII,XIII,XIV1	26,04	28,94	2,087			
	17,32 ^{I23,V3}	14,56	20,60	0,428		25,48 I1,III1,III1,VII12,VIII1, XII,XIII,XIV2	23,28	27,88	2,122			
			Media	0,467	Antagonista			Media	2,087	Sinérgica		
Sm + La + Nd 2:1:1	20,69 ^{I123,V13,VII}	17,05	25,10	0,719		19,19 I123,V123,VII123,XI23, XIII123,XIII1,XV1	16,58	22,21	1,750			

Sm + La + Nd 1:2:2	24,59 ^{II3,III,III1,V13, VI2}	20,82	29,05	0,701		20,26 ^{II23,V123,VII123, XIII2, XIII1,XV2}	17,76	23,12	1,765	
	20,32 ^{II3,V13}	17,95	22,99	0,705		21,44 ^{II23,III1,V123,VII123,X I3, XII12, XIII1,XIV2,XV3}	17,08	26,90	1,780	
			Media	0,708	Aditiva			Media	1,765	Sinérgica
	30,11 ^{III,VIII2}	25,41	35,68	0,884		36,27 ^{IV1,VII23,IX13,XVII}	34,38	38,27	3,136	
	33,86 ^{III1,VI2,VIII2}	31,20	36,75	0,882		38,49 ^{IV1,VII3,VIII1,X13, XVIII3}	37,64	39,36	3,178	
Sm + La + Nd 2:1:2	36,59 ^{III1,IV1,VII23}	34,21	39,13	0,910		35,52 ^{IV1,VII123,IX13, XVII2}	33,47	37,71	3,221	
			Media	0,892	Aditiva			Media	3,178	Sinérgica
	39,45 ^{VIII23,VIII1,IX1}	37,31	41,71	1,018		23,46 ^{II,III1,V1,VII2,XII2, XIII1,XIV2,XV23, XVII2,XVIII3}	20,53	26,81	2,188	
	34,82 ^{VIII23,IX23}	32,06	37,82	0,977		28,24 ^{III,III1,VII2,VIII1,IX2, XIV12,XVII2,XVIII2}	24,88	32,05	2,218	
	33,46 ^{III,III1,IV1,V1, VIII23,IX23}	29,87	37,49	0,963		25,32 ^{II,III1,VII2,VIII1,XIV2, XV3,XVII2,XVIII123}	24,29	26,39	2,248	
Sm + La + Nd 2:2:1			Media	0,986	Aditiva			Media	2,218	Sinérgica
	43,07 ^{X1}	40,65	45,63	1,559		31,67 ^{VIII2,IX12,XVIII2,XI X1}	28,29	35,44	2,823	
	40,40 ^{VII23, VIII1,X2}	36,95	44,18	1,653		32,66 ^{VIII2,IX12,XVIII2, XIX2}	30,76	34,68	2,842	
	40,98 ^{III1,IV1, VII23, VIII1,X3}	36,79	45,65	1,648		33,45 ^{VIII2,XVII1,IX12,XVII}	32,35	34,70	2,861	

12,XIX3

Media 1,620 Sinérgica

Media 2,842 Sinérgica

Chlorella vulgaris, nos quais o complexo ETR-EDTA apresentava menor biodisponibilidade dos ETR testados, com os Fatores de Bioconcentração: La – 0,26, Gd – 0,38 e Y – 0,11 (HAO *et al.*, 1997). Diminuição dos efeitos de inibição de crescimento de alta concentração de La ($72 \mu\text{mol.L}^{-1}$) na cianobactéria *Microcystis aeruginosa* foi observado com adição de concentrações de 2,69 a $13,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de EDTA (JIN *et al.*, 2009).

A concentração de íons livres, ao invés da concentração total dissolvida, parece representar melhor a interação entre contaminante e organismo e os efeitos resultantes (YANG; WILKINSON, 2018). Resultados obtidos com íons livres demonstraram que os ETRs são mais tóxicos quando apresentados nesta forma. Aumento da toxicidade baseada no cálculo da CE50 de íons livres foi observado em ensaios com o rotífero *Brachionus calyciflorus* (Rotifera: Monogononta), 17,2 a $80,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ em comparação a 575 a $914 \mu\text{g.L}^{-1}$ obtidas nas concentrações-teste mensuradas, e com a microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* (Chlorophyta: Chlorophyceae), 809 a $1257 \mu\text{g.L}^{-1}$ em comparação a 2079 a $6317 \mu\text{g.L}^{-1}$ obtidas nas concentrações-teste mensuradas (GONZALEZ *et al.*, 2015). Ocorreu aumento da toxicidade no crescimento de raiz em ensaios com Y, La e Ce, com *Tritium aestivum* (GONG *et al.*, 2019). Maior bioconcentração de íons livres de La, Gd e Y foi observada em ensaios com *Chlorella vulgaris* com diferentes quelantes, EDTA, ácido nitrilotriacético (ANT) e citrato, com sequência decrescente de bioconcentração de $\text{ETR}^{3+} > \text{ETR-citrato} > \text{ETR-ANT} > \text{ETR-EDTA}$ (HAO *et al.*, 1997).

Nas misturas binárias de Sm + La, em ambos os meios estudados, as proporções apresentaram toxicidades semelhantes, sendo $1:1 \approx 2:1 > 1:2$. Comparando os resultados dos dois meios, e corroborando com os resultados das exposições unitárias, o meio MSq apresentou maior toxicidade ($t = 3,8874$, $p = 0,008$). A proporção 1:1, mais tóxica em MS, não foi significativamente diferente de 1:2 em MSq, a menos tóxica neste meio (Tabela 3). Nas misturas de Sm + Nd, as proporções também apresentaram toxicidades semelhantes nos dois meios, sendo $1:1 > 1:2 \approx 2:1$. As proporções 1:1 nos dois meios não apresentaram diferenças significativas. Comparando as proporções 1:2 e 2:1, também não foram observadas diferenças significativas. Não houve diferença significativa entre os dois meios ($U = 27$, $p = 0,129$). A mistura de Nd + La apresentou resultados semelhantes à mistura anterior, com a proporção 1:1 em ambos os meios apresentando maior toxicidade. As proporções 1:2 e 2:1 não foram significativamente

diferentes no meio MS. E no meio MSq, 1:1 e 1:2 foram significativamente diferentes, enquanto 1:1 não foi significativamente diferente de 2:1 (Tabela 3). Não houve diferença significativa entre os dois meios ($t = 1,5710, p = 0,069$).

Na maioria das misturas ternárias não houve diferença significativa, nem comparativamente entre eles (Tabela 3). No meio MS não foi possível identificar a(s) proporção(ções) mais tóxica(s) devido a sobreposição dos IC95%, mas foi possível identificar as proporções com menor toxicidade, a replicata 3 da proporção 1:2:2 e a 1 da proporção 2:2:1, ambas com La em dobro. No meio MSq não foi possível identificar a(s) proporção(ções) mais ou menos tóxicas devido a sobreposição dos IC95%. Não houve diferença significativa entre os dois meios ($t = 1,4258, p = 0,081$).

No estudo de Tan e colaboradores (2017) sobre a bioconcentração de Sm em misturas com três ETR, La, Ce e Eu, em pH 6, foi observado redução de 50% na absorção de Sm pela alga *Chlamydomonas reinhardtii* em ensaios com concentrações-teste iguais. No estudo de Yang e Wilkinson (2018) com misturas equimolares entre Nd e Sm e Nd e Eu, os dois ETR diminuíram a internalização de Nd nas células de *Chlamydomonas reinhardtii*, resultado diferente do encontrado por Tan e colaboradores (2017). Os autores sugerem que a competição por um mesmo sítio de ligação na membrana pode reduzir esta absorção. No presente estudo Sm esteve sempre em toxicidade intermediária nos dois meios estudados, enquanto La foi mais tóxico em MS e Nd em MSq.

Os resultados dos tipos de interação entre os elementos estudados em condições de mistura apresentaram no meio MS, 75% aditivas (12), 19% antagônicas (3) e 6% sinérgicas (1). No meio MSq foram observadas 56% de interações sinérgicas (9) e 44% de aditivas (7). No meio MS, as misturas binárias, apresentaram alta proporção da interação do tipo aditiva. Com exceção da proporção 2:1 com Sm + La e Nd + La, ambas do tipo antagônica (Tabela 3). Nas ternárias Sm + La + Nd na proporção 1:1:2 o antagonismo também foi observado (Tabela 3). O La, o mais tóxico individualmente, aparentemente tem seu efeito inibido parcialmente ou totalmente pelos outros elementos. O efeito sinérgico foi observado na mistura Sm + La + Nd na proporção 2:2:1, única proporção com Sm e La em concentração maior, aparentemente juntos potencializam o efeito tóxico da mistura.

Em meio MSq, a maioria das misturas binárias apresentou interação aditiva. Com exceção da proporção 1:2 em Sm + La, Sm + Nd e Nd + La que apresentaram

interação sinérgica. Neste meio, o elemento mais tóxico individualmente foi o Nd, no entanto nas duas primeiras misturas o La aparece em dobro, e na terceira Nd está em dobro. Aparentemente estes elementos em dobro potencializam a toxicidade das misturas (Tabela 3). Nas misturas ternárias, apenas uma, a proporção 1:1:1 com todos os elementos com proporção unitária, tem interação aditiva, as demais são sinérgicas.

A compreensão do tipo de resposta biológica induzida pelas misturas, se maior (sinergismo), sem interação (aditiva) ou menor (antagônica) que a esperada derivada dos elementos presentes na mistura é pouco conhecida (GONG *et al.* 2019; WARNE *et al.*, 2003). A interpretação da bioacumulação ou dos resultados de toxicidade são complexos em função de interações complexas no(s) sítio(os) de ligação, interações entre processos fisiológicos e potenciais interações químicas com os constituintes do meio, afetando a especiação química (íons livres, complexos com ligantes) e a biodisponibilidade (GONG *et al.*, 2019; GONZALEZ *et al.*, 2014; ROMERO-FREIRE *et al.*, 2018). Gong e colaboradores (2019) consideram que interações complexas que podem ocorrer em misturas de ETR, podem ser explicadas e modeladas pelos modelos de toxicidade baseados em biodisponibilidade. As interações antagônicas podem ser explicadas como um efeito de competição para absorção, translocação, distribuição e desintoxicação dos contaminantes (GONG *et al.*, 2019).

Nossos resultados foram similares aos encontrados no estudo de toxicidade aguda com *D. similis* realizado por Bergsten-Torrallba e colaboradores (2020). Nos ensaios com os elementos individualmente, embora a toxicidade tenha decrescido de Nd > La > Sm, os resultados obtidos de CE50, 48 h para La (12,92 mg.L⁻¹ – IC 95% = 10,26-16,28) e Nd (9,41 mg.L⁻¹ – IC 95% = 8,94-9,91) foram similares aos encontrados no meio MSq neste estudo (Tabela 3). Resultados similares também foram encontrados entre as misturas binárias de La + Nd (12,56 mg.L⁻¹ – IC 95% = 11,43-12,55) em meio MS e Nd + Sm (10,09 mg.L⁻¹ – IC 95% = 8,86-11,50) em meio MSq. A mistura ternária La + Nd + Sm (17,26 mg.L⁻¹ – IC 95% = 15,75-18,91) também foi similar ao resultado encontrado no meio MSq neste estudo (Tabela 3). Porém, as classificações das interações em aditivas, antagônicas ou sinérgicas foram diferentes das encontradas neste estudo, provavelmente devido a diferença entre os métodos utilizados de comparação entre dado obtido e calculado pelo modelo e o de utilizar o resultado das somas de UTm como no presente estudo.

Sneller e colaboradores (2000) relataram que os mecanismos de ação tóxica dos

ETR são em essência a competição e/ou substituição com Ca/ Mg, bem como uma deficiência de fosfato para precipitações de fosfato-ETR. Por outro lado, um excesso de íons Ca^{2+} em um meio pode competir diretamente com íons de La^{3+} por locais de ligação e, assim, reduzir a toxicidade do lantânio para *Daphnia* (BARRY; MEEHAN, 2000). Hao e colaboradores (1997) em estudos de bioconcentração de La, Gd e Y por *Chlorella vulgaris* observaram que a adesão dos ETR a sítios superficiais da membrana celular (a grupos funcionais de proteínas de ligantes com alta afinidade) seria uma primeira etapa antes da entrada na célula. Os valores de bioconcentração de ETR na alga seriam proporcionais a quantidade de ETR aderidos à membrana que por sua vez estariam diretamente associados a quantidade de íons livres no meio externo.

Efeito da dureza sobre a toxicidade foi observado por Barry e Meehan (2000) em seu estudo sobre a toxicidade aguda e crônica de La em *D. carinata*, La foi mais tóxico em água de torneira desclorada (TW, dureza 22 $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7,8) com uma CE50 aguda de 48 h de 43 $\mu\text{g La}\cdot\text{L}^{-1}$, no meio DW com sal marinho (dureza 98 $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7,8) a CE50, 48 h foi de 49 $\mu\text{g La}\cdot\text{L}^{-1}$ e o menos tóxico foi o meio ASTM (ASTM, dureza 160 $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7,5) com CE50, 48 h de 1180 $\mu\text{g La}\cdot\text{L}^{-1}$. No presente estudo a dureza nos meios MS e MSq utilizados como água de diluição nas soluções-teste foram ajustados entre 40 e 48 $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (ABNT, 2016) e os valores de pH foram ajustados para valores entre $6,0 \pm 0,5$, menores do que os utilizados pelos autores (Tabela 3). Nossos resultados foram menos tóxicos do que os encontrados por Barry e Meehan (2000), sendo 16,89, 17,85 e 18,08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio MS e 13,26, 15,37 e 16,05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio MSq (Tabela 1), provavelmente devido às diferenças nos meios, espécie e parâmetros utilizados.

Em seu estudo sobre o efeito tóxico agudo e crônico de La e Nd em *Daphnia magna* em um meio sintético (*Artificial Freshwater*) e em amostras naturais de dois lagos, Blinova e colaboradores (2018) observaram que a toxicidade no meio sintético foi maior do que nas amostras naturais. Os valores de CE50, 48 h nominal encontrados nos ensaios agudos foram de $31,1 \pm 9,1 \text{ mg La}\cdot\text{L}^{-1}$ e $20,8 \pm 3,8 \text{ mg Nd}\cdot\text{L}^{-1}$ no meio sintético. Nossos resultados foram mais tóxicos para La, 16,89, 17,85 e 18,08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio MS e 13,26, 15,37 e 16,05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em MSq, e para Nd, 23,59, 26,25 e 26,45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em MS e 8,55, 9,19 e 9,84 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em MSq provavelmente devido às diferenças nos meios, espécie e parâmetros utilizados.

CONCLUSÃO

A diferença da toxicidade entre os dois meios de diluição testados nos ensaios, MS e sem quelantes, MSq, foi observada no segundo, com maior toxicidade nos ensaios individuais e nas três proporções da mistura binária Sm + La. Esta diferença pode ser atribuída a menor presença de complexos inorgânicos com os quelantes com consequente maior presença de íons livres do ETR. Este resultado pode indicar que o uso de água de diluição com quelantes deve ser evitado em ensaios de toxicidade o que pode influenciar na biodisponibilidade dos ETR aos organismos.

A ordem de toxicidade dos ETR estudados parece ser determinada pelos meios utilizados. Em MS La foi o mais tóxico, enquanto que em MSq, Nd foi o mais tóxico. Samário se manteve em posição intermediária em ambos os meios. Maior toxicidade de Nd também foi observada em ensaios com água de diluição natural.

A maioria das interações observadas foi aditivas, seguida das sinérgicas e antagonicas. Nas interações antagonicas a toxicidade de La nas misturas binárias em meio MS parece ter sido inibida por Sm e Nd em dobro. Na interação sinérgica nas misturas ternárias Sm parece ter sua toxicidade potencializada. Nas misturas binárias sinérgicas a toxicidade de Nd e La quando em dobro parece ser potencializada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) NBR 12713. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera).** Rio de Janeiro: ABNT 2016. 23 p.
- ALTENBURGER, R., BACKHAUS, T., BOEDEKER, W., FAUST, M., SCHOLZE, M. **Simplifying complexity: mixture toxicity assessment in the last 20 years.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 32, n. 8, pp. 1685–1687. 2013.
- ANDRADE, R. H. P. **Terras Raras.** In: T. M. Lima, C. A. R. Neves (coord.). Sumário Mineral, v. 34. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM, 2014. 141 p.
- ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY). **Guidance manual for the assessment of joint toxic action of chemical**

- mixtures.** US Department of Health and Human Services. Public Health Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology. 2004. 107 p.
- BACKHAUS, T., FAUST, M. **Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: a conceptual framework.** *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 5, p. 2564 – 2573. 2012.
- BALUSAMY, B., TASTAN, B.E., ERGEN, S.F., UYAR, T., TEKINAY, T. **Toxicity of lanthanum oxide (La₂O₃) nanoparticles in aquatic environments.** *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 17, p. 1265–1270, 2015.
- BARRY, M. J., MEEHAN, B. J. **The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*.** *Chemosphere* v.41, p. 1669-1674, 2000.
- BERGSTEN-TORRALBA, L.R., MAGALHÃES, D.P., GIESE, E.C., NASCIMENTO, C.R.S., PINHO, J.V.A., BUSS, D.F. **Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 201, 110795, 2020.
- BLAISE, C., GAGNÉ, F., FÉRARD, J. F., EULLAFFROY, P. **Ecotoxicity of selected nanomaterials to aquatic organisms.** *Environmental Toxicology*, v. 23, p. 591–598, 2008.
- BLINOVA, I., LUKJANOVA, A., MUNA, M., VIJA, H., KAHRU, A. **Evaluation of the potential hazard of lanthanides to freshwater microcrustaceans.** *Science of the Total Environment*, v. 642, p. 1100–1107. 2018.
- BLINOVA, I., MUNA, M., HEINLAAN, M., LUKJANOVA, A., KAHRU, A. **Potential hazard of lanthanides and lanthanide-based nanoparticles to aquatic ecosystems: data gaps, challenges and future research needs derived from bibliometric analysis.** *Nanomaterials*, v.10, 328, p. 1-19, 2020. doi:10.3390/nano10020328
- BONNAIL, E., PÉREZ-LÓPEZ, R., SARMIENTO, A.M., NIETO, J.M., DELVALLS, T.A. **A novel approach for acid mine drainage pollution biomonitoring using rare earth elements bioaccumulated in the freshwater clam *Corbicula fluminea*.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 338, p. 466–471, 2017.
- BROWN, P.H., RATHJEN, A.H., GRAHAM, R.D., TRIBE, D.E. **Rare earth elements**

- in biological systems.** In: K.A Gschneidner Jr. and L. Eyring (eds). Handbook on the physics and chemistry of rare earths, v. 13, p. 423-452. 1990.
- CARDON, P-Y, TRIFFAULT-BOUCHET, G., CARON, A., ROSABAL, M., FORTIN, C., AMYOT, M. **Toxicity and subcellular fractionation of yttrium in three freshwater organisms : *Daphnia magna*, *Chironomus riparius*, and *Oncorhynchus mykiss*.** ACS Omega, v. 4, p. 13747-13755. 2019.
- DAS, T., SHARMA, A., TALUKDER, G. **Effects of lanthanum in cellular systems.** Biological Trace Elements Research, v. 18, p. 201-228. 1988.
- DE SÁ PAYE H., MELLO, J.W.V., MASCARENHAS, G.R.L.M., GASPARON, M. **Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils.** J Geochem Exploration 161:27–41. 2016.
- DOMINGUES, D.F., BERTOLETTI, E. **Seleção, manutenção e cultivo de organismos aquáticos.** p. 153-184. In: P.A.Zagatto, E. Bertolotti (eds.). Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações. RiMa Editora, 2006, 464 p.
- EGLER, S.G., NIEMEYER, J.C., CORREIA, F.V., SAGGIORO, E.M. Effects of rare earth elements (ETR) on terrestrial organisms: Current status and future directions. Ecotoxicology. Online: <https://doi.org/10.1007/s10646-022-02542-6>.
- EL-AKL, P., SMITH, S., WILKINSON, K.J. **Linking the chemical speciation of cerium to its bioavailability in water for a freshwater alga.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 34, n. 8, p. 1711–1719. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/etc.2991> Acesso em: 24 abr. 2022.
- GAISER, B.K., BISWAS, A., ROSENKRANZ, P., JEPSON, M.A., LEAD, J.R., STONE, V., TYLER, C.R., FERNANDES, T.F. **Effects of silver and cerium dioxide micro- and nano-sized particles on *Daphnia magna*.** Journal of Environmental Monitoring, v., 13, p. 1227–1235, 2011.
- GALDIERO, E., CAROTENUTO, R., SICILIANO, A., LIBRALATO, G., RACE, M., LOFRANO, G., FABBRICINO, M., GUIDA, M. **Cerium and erbium effects on *Daphnia magna* generations: a multiple endpoints approach.** Environmental Pollution, v. 254, 112985. 2019.
- GONG, B., HE, E., QIU, H., LI, J., JI, J., ZHAO, L., CAO, X. **Phytotoxicity of individual and binary mixtures of rare earth elements (Y, La, and Ce) in**

- relation to bioavailability.** Environmental Pollution, v. 246, p. 114-121. 2019.
- GONZÁLEZ, V., VIGNATI, D.A.L., LEYVAL, C., GIAMBERINI, L. **Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: are they a uniform group beyond chemistry?** Environmental International. v. 71, p. 148-157, 2014.
- GONZÁLEZ, V.; VIGNATI, D. A.L.; PONS, M. N.; MONTARGES-PELLETIER, E.; BOJIC, C.; GIAMBERINI, L. **Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure environmental risk for aquatic organisms.** Environmental Pollution, v. 199, p. 139-147, 2015.
- GWENZI, W., MANGORI, L., DANHA, C., CHAUKURA, N., DUNJANA, N. **Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants.** The Science and Total Environment, v. 636, p. 299–313. 2018.
- HALEY, T. J. **Pharmacology and toxicology of the rare earth elements.** Journal of Pharmaceutical Sciences, v.54, n.5, p. 663 – 670. 1965.
- HAO, S., XIAORONG, W., LIANSHENG, W., LEMEI, D., ZHONG, L., YIJUN, C. **Bioconcentration of rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in algae (*Chlorella vulgaris* Beijerinck): influence of chemical species.** Chemosphere, v. 34, n. 8, p. 1753–1760. 1997. Disponível em: [doi:10.1016/s0045-6535\(97\)00031-3](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(97)00031-3) Acesso em: 24 abr. 2022
- HAXEL, G. B.; HENDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. **Rare earth elements – critical resources for high technology.** USGS Fact Sheet. 2002.
- HERRMANN, H., NOLDE, J., BERGER, S., HEISE, S. **Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v.124, p. 213–238. 2014.
- JAKOBS, G., KRÜGER, J., SCHÜTTLER, A. ALTENBURGER, R. BUSCH, W. **Mixture toxicity analysis in zebrafish embryo: a time and concentration resolved study on mixture effect predictivity.** Environmental Science Europe. v. 32, n. 143, p. 1-20. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00409-3>. Acesso em: 24 abr. 2022
- JIN, X., CHU, Z., YAN, F., ZENG, Q. **Effects of lanthanum (III) and EDTA on the growth and competition of *Microcystis aeruginosa* and *Scenedesmus***

- quadricauda*. *Limnologica*, v. 39, n. 1, p. 86–93. 2009. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.limno.2008.03.002>. Acesso em: 24 abr. 2022
- KURVET, I.; JUGANSON, K.; VIJA, H.; SIHTMÄE, M.; BLINOVA, I.; SYVERTSEN-WIIG, G.; KAHRU, A. **Toxicity of nine (doped) rare earth metal oxides and respective individual metals to aquatic microorganisms *Vibrio fischeri* and *Tetrahymena thermophila***. *Materials*, v. 10, 754, 2017.
- LI, J., MEI, H., XIUQIN, Y., JILIANG, L. **Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community**. *Journal of Rare Earths*, v.28, n.6, p. 957 – 964. 2010.
- LINGOTT, J., LINDNER, U., TELGMANN, L., ESTEBAN-FERNÁNDEZ, D., JAKUBOWSKI, N., PANNE, U. **Gadolinium-uptake by aquatic and terrestrial organisms-distribution determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry**. *Environmental Science Processes & Impacts*, v. 18, p. 200–207, 2016.
- LÜRLING M, TOLMA Y. **Effect of lanthanum and lanthanum-modified clay on growth, survival and reproduction of *Daphnia magna***. *Water Research*, v. 44, p. 309–319, 2010.
- MA, Y., WANG, J., PENG, C., DING, Y., HE, X., ZHANG, P., LI, N., LAN, T., WANG, D., ZHANG, Z., SUN, F., LIAO, H., ZHANG, Z. **Toxicity of cerium and thorium on *Daphnia magna***. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 134, p. 226–232. 2016.
- MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C. **Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas**. *Química Nova*, v.28, n.1, p.111 – 117. 2005
- PAGANO, G., ALIBERTI, F., GUIDA, M., ORAL, R., SICILIANO, A., TRIFUOGGI, M., TOMMASI, F. **Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities**. *Environmental Research*. v. 142, p. 215 - 226. 2015a.
- PAGANO, G., GUIDA, M., TOMMASI, F., ORAL, R. **Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements — Knowledge gaps and research prospects**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.115, p. 40 - 48. 2015b.
- PANOUILLÈRES, M., BOILLOT, C., PERRODIN, Y. **Study of the combined effects**

- of a peracetic acid-based disinfectant and surfactants contained in hospital effluents on *Daphnia magna*.** *Ecotoxicology*, v. 16, p. 327 – 340. 2007.
- PEIXOTO, R. H. C.; SANTOS, F. H. S.; SOBRAL, L. G. S. **Extração de alguns elementos de Terras Raras presentes em minério de monazita.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2012.
- RIM, K.T., KOO, K.H., PARK, J.S. **Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review.** *Safety and Health at Work*, v. 4, p. 12–26, 2013.
- ROMERO-FREIRE, A., JOONAS, E., MUNA, M., COSSU-LEGUILLE, C., VIGNATI, D.A.L., GIAMBERINI, L. **Assessment of the toxic effects of mixtures of three lanthanides.** *Science of the Total Environment*, v. 661, p. 276–284. 2019.
- SARMA, S.S.S., NANDINI, S. **Review of recent ecotoxicological studies on Cladocerans.** *Journal of Environmental Science and Health Part B*, v. 41, p. 1417 – 1430, 2006.
- SILVA, J. P. S. **Impactos ambientais causados por mineração.** *Revista Espaço da Sophia* – n. 08. 2007.
- SNELLER, F.E.C., KALF, D.F., WELTJE, L., VAN WEZEL, A.P. **Maximum permissible concentration and negligible concentrations for rare earth elements (REEs).** National Institute of Public Health and the Environment. RIVM 601501011. 2000. 66 p.
- SOUSA FILHO, P.C., GALAÇO, A.R.B.S., SERRA, O.A. **Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações.** *Química Nova*, v. 42, n. 10, p. 1208-1224. 2019.
- TAN, Q., YANG, G., WILKINSON, K.J. **Biotic ligand model explains the effects of competition but not complexation for Sm biouptake by *Chlamydomonas reinhardtii*.** *Chemosphere*, v. 168, p. 426-434. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.051>. Acesso em: 24 abr. 2022
- TANG, J., QIAO, J., XUE, Q., LIU, F., CHEN, H., ZHANG, G. **Leach of the weathering crust elution-deposited rare earth ore for low environmental**

- pollution with a combination of (NH₄)₂SO₄ and EDTA.** Chemosphere, v. 199, p. 160-167. 2018.
- THOMAS, P. J.; CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E. **Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species.** Chemosphere. v. 96, p. 57 – 66. 2014.
- US.EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - **Methods for measuring the acute toxicity of effluents to freshwater and marine organisms.** W.H. Peltier, C.I. Weber (eds). EPA/600/4-85/013, 1985. 231 p.
- US.EPA (UNITED STATES – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms.** EPA-821-R-02-012, 275 p. Fifth Edition, 2002.
- VAN HOECKE, K., QUIK, J.T.K., MANKIEWICZ-BOCZEK, J., DE SCHAMPHELAERE, K.A.C., ELSAESSER, A., VAN DER MEEREN, P., BARNES, C., MCKERR, G., HOWARD, C.V., VAN DE MEENT, D., RYDZYNSKI, K., DAWSON, K.A., SALVATI, A., LESNIAK, A., LYNCH, I., SILVERSMIT, G., DE SAMBER, B., VINCZE, L., JANSSEN, C.R. **Fate and effects of CEO₂ nanoparticles in aquatic ecotoxicity tests.** Environmental Science & Technology, v. 43, p. 4537 – 4546. 2009.
- VUKOV, O., SMITH, D. S., MCGEER, J. C. **Acute dysprosium toxicity to *Daphnia pulex* and *Hyalella azteca* and development of the biotic ligand approach.** Aquatic Toxicology, v.170, p. 142 – 151, 2016.
- WARNE, M.S.J. **A review of the ecotoxicity of mixtures, approaches to, and recommendations for, their management.** In: A. Langley, M. Gilbey, B. Kennedy (eds.). Proceedings of the Fifth National Workshop on the Assessment of Site Contamination. p. 253 – 276. 2003.
- WELTJE, L., BROUWER, A.H., VERBURG, T.G., WOLTERBEEK, H.T., GOEIJ, J.J.M. **Accumulation and elimination of lanthanum by duckweed (*Lemna minor* L.) as influenced by organism growth and lanthanum sorption to glass.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 21, n. 7, p. 1483-1489. 2002.

YANG, G., WILKINSON, K.J. **Biouptake of rare earth metal (Nd) by *Chlamydomonas reinhardtii* – Bioavailability of small organic complexes and role of hardness ions.** *Environmental Pollution*, v. 243, p. 263-269. 2018.

ZHANG, D-Y, SHEN, X-Y, RUAN, Q., XU, X-L., YANG, S-P., LU, Y., XU, H-Y., HAO, F-L. **Effects of subchronic samarium exposure on the histopathological structure and apoptosis regulation in mouse testis.** *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 37, p. 505–512. 2014.

5.3 ARTIGO 3 - FITOTOXICIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (LA, ND E SM) NA GERMINAÇÃO E BIOMASSA DE SEMENTES DE *LACTUCA SATIVA*

Silvia Gonçalves Egler¹, Tamine Martins Roldão¹, Gabriel Oliveira Santos¹, Gisele Petronilho Heidelmann¹, Ellen Cristine Giese¹, Fabio Correia Veríssimo², Enrico Mendes Saggioro^{3,4}

¹*Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, CEP: 21.941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

²*UNIRIO, Departamento de Ciências Naturais, Av. Pasteur, 458, Urca, 22290-240, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

³*Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Av. Leopoldo Bulhões 1480, 21041-210 Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

⁴*Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental, Instituto Oswaldo Cruz, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Brasil, 4365 – Manguinhos, 21040-360 Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

Material suplementar no Apêndice B

RESUMO

Considerados contaminantes emergentes, devido ao uso em alta tecnologia, medicina e agricultura, os elementos terras raras (ETR) possuem modo de ação, bioacumulação e toxicidade pouco conhecidos. Estudos sobre sua ecotoxicidade devem ser desenvolvidos para uma melhor avaliação e prevenção dos riscos associados. Neste estudo foi avaliado o efeito tóxico agudo de lantânio, neodímio e samário, individualmente e em misturas binárias e ternárias, sobre a germinação de sementes de alface *Lactuca sativa*. Utilizamos dois substratos, artificial (SA) e argissolo vermelho amarelo (PVA), umedecidos com diluições-teste dos solubilizados dos óxidos dos ETR. Germinação (CE50), biomassa úmida (CI50) e inibição da germinação (%IG) foram avaliadas. A CE50 apresentou diferença estatística significativa entre os dois substratos, com SA menos tóxico que PVA nas proporções com um elemento em dobro. Valores menos tóxicos em PVA foram observados quando os ETR estavam em proporções unitárias ou dois elementos em dobro. A CI50 apresentou diferença estatística significativa entre SA e PVA, com os resultados em SA mais tóxicos que em PVA, sendo esta variável a mais sensível. Na CE50 individual, nos dois substratos, Nd foi mais tóxico que Sm, e em PVA La foi mais tóxico dos três ETR. Na CI50, La foi mais tóxico em SA. A biomassa úmida diminuiu com o aumento das concentrações-teste em relação ao controle em SA, enquanto em PVA aumentou até 200 a 400 mg.kg⁻¹, para depois diminuir nas maiores, o que pode estar associado a hormesis. Na %IG, a categoria moderadamente tóxica (MT) foi a determinante para a avaliação da toxicidade.

Palavras chaves: ecotoxicologia terrestre, lantanídeos, vegetais, efeitos tóxicos

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) são compostos por um grupo de 17 elementos químicos sendo 15 da série dos lantanídeos mais o ítrio e o escândio. Os lantanídeos podem ser divididos em leves, lantânio a európio, e pesados, gadolínio a lutécio (SILVA *et al.*, 2016), baseado em suas configurações eletrônicas. Normalmente, os ETR leves (ETRL) são mais abundantes nos solos do que os pesados (ETRP), mais solúveis e formam menos complexos (ANDRADE, 2014; KABATA-PENDIAS, 2011). Os ETR são abundantes na crosta terrestre, mas são raras as condições geológicas que promovem sua concentração em níveis suficientes para garantir a exploração. Essa condição faz com que a maioria das terras raras sejam extraídas como subproduto de outros materiais extraídos, como o minério de ferro ou fósforo (MCLELLAN *et al.*, 2013).

A mineração e processamento de minerais contendo ETR, bem como o uso indevido e descarte de produtos contendo ETR são os responsáveis pela liberação de ETR no ambiente terrestre (GONG *et al.* 2019). Na agricultura as terras raras são utilizadas como fertilizantes em cultivos, principalmente na China (HU *et al.*, 2006). Foi observado que os ETR podem estimular o crescimento de raízes, melhorar a quantidade e qualidade dos cultivos, e aumentar a resistência dos mesmos (PANG *et al.*, 2001; XIE *et al.*, 2002). No entanto, o efeito de ETR no crescimento e desenvolvimento de plantas tem apresentado resultados controversos quando comparamos estudos de campo com ensaios em vasos e sob condições de laboratório (HE; LOH, 2000; WAHID *et al.*, 2000; HU *et al.*, 2002; TYLER, 2004). Tanto os efeitos benéficos quanto os negativos dos ETR tem sido observados quando foram utilizados como fertilizantes na agricultura (PANG *et al.*, 2001). Estes resultados podem ser atribuídos ao fenômeno de hormesis, efeito da concentração ou dose-resposta com mudança de efeito estimulador (baixas doses) para efeitos inibitórios (altas doses) (CALABRESE; MATTSON, 2017, EGLER *et al.*, 2022, PAGANO *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2011).

A biodisponibilidade dos ETR no solo pode ser influenciada por fatores como pH, presença de compostos orgânicos e inorgânicos, potencial de oxi-redução (Eh) e níveis de fertilizantes (HU *et al.*, 2002). A absorção dos ETR ocorre via sistema radicular e/ou por meio dos estômatos e cutícula foliares (EL-RAMADY, 2010). Após

absorção, o transporte e a redistribuição desses elementos no corpo vegetal variam em função de características específicas de cada planta (BRIOSCHI *et al.*, 2013), podendo resultar na bioacumulação, ou alterar algumas funções como, taxa de fotossíntese, transporte de íons pela membrana celular, e acúmulo no interior das células (HU *et al.*, 2002). Devido ao aumento de sua utilização os ETR podem se acumular no ambiente (GONZÁLEZ *et al.*, 2014, 2015; PAGANO *et al.*, 2015b). No entanto, o conhecimento sobre os ETR como contaminantes emergentes ainda é limitado. Não possuem regulamentação de valores de ingestão em seres humanos (KULAKSIZ; BAU, 2013) e limites permissíveis em ambiente terrestre (HU *et al.*, 2019). Além disso, não fazem parte de programas de monitoramento ambientais, e seus mecanismos toxicológicos ainda são pouco compreendidos (GWENZI *et al.*, 2018).

A fitotoxicidade tem sido cada vez mais utilizada para avaliar a toxicidade de solos contaminados (BABULA *et al.*, 2008, EGLER *et al.*, 2022). As plantas são consideradas organismos chave, pois dependem da composição do solo e são diretamente expostas a presença de contaminantes (GYURICZA *et al.*, 2010). Alterações no crescimento e em diferentes processos fisiológicos e metabólicos pela presença de substâncias tóxicas pode ser decorrência de uma deficiência de água, de nutrientes ou toxicidade (BARBIERI *et al.*, 2013). Além disso, por serem os principais produtores de diversos ecossistemas, as plantas servem como uma importante porta de entrada para contaminantes nas cadeias alimentares (CARPENTER *et al.*, 2015). Assim, ensaios de fitotoxicidade podem oferecer uma alternativa viável a outros ensaios de ecotoxicidade para invertebrados (WARNE *et al.*, 2008). Crescimento de raízes e/ou germinação são os parâmetros comumente utilizados para avaliar os efeitos dos contaminantes em plantas (GYURICZA *et al.*, 2010).

A alface, *Lactuca sativa*, é um modelo de planta terrestre amplamente utilizada, por apresentar alta sensibilidade a diferentes substâncias, facilidade de cultivo, baixo custo e um rápido e homogêneo crescimento em condições distintas de potencial osmótico e pH (SIMÕES *et al.*, 2013; TORRES *et al.*, 2018).

Estudos com sementes de alface foram realizados com imersão de sementes em soluções aquosas de nanopartículas de ETR e ensaios em papel filtro com Ce e La onde não foram observados efeitos agudos na germinação das sementes (ANDERSEN *et al.*, 2016, BARBIERI *et al.*, 2013), observada redução da taxa de crescimento da raiz (ANDERSEN *et al.*, 2016), aumento do comprimento da parte aérea, das raízes e da

biomassa seca (BARBIERI *et al.*, 2013), aumento da concentração nas sementes com o aumento das concentrações-teste (BARBIERI *et al.*, 2013). Estudo com nanopartículas de Ce, La, Gd e Y, não foi observado efeito sobre a germinação, mas ocorreu efeito tóxico sobre o comprimento das raízes na maior concentração-teste (2000 mg.L⁻¹) com necroses, sendo o efeito em ordem decrescente La > Y > Gd > Ce, e diminuição do comprimento das plântulas, em ordem decrescente La > Gd > Y (MA *et al.*, 2010). Em experimentos com três tipos de nanopartículas (tamanhos 7, 25 nm e comercial – média 16,3 nm) e três variedades de alface (manteiga, romana e aspargos) não foi observado efeito na germinação em todos os tratamentos de Ce³⁺. Ocorreu inibição no crescimento da raiz com maior toxicidade e acúmulo de EROS na ordem 7 > 25 > 16,3 nm, e formação de malondialdeído. Outras enzimas antioxidantes foram observadas como superóxido desmutase e peroxidase, dano celular e morte de células, predominância da forma CeO₂ e menor de cério carboxilatos, e liberação de Ce(III) (ZHANG *et al.*, 2015).

Em ensaios que utilizaram como meio o ágar com nanopartículas de Ce não foi observado efeito na germinação e no crescimento das plântulas (CUI *et al.*, 2014). No entanto, foi observado aumento da concentração de Ce nas raízes com aumento das concentrações-teste. Nas altas concentrações (≥ 500 mg.L⁻¹) foi observado redução na atividade da enzima superóxido dismutase (SOD), indução de peroxidação lipídica, danos celulares nas raízes, e inibição do crescimento de raízes e aumento do diâmetro. Os resultados foram atribuídos a presença de íons livres de Ce³⁺ liberados das nanopartículas nas raízes (CUI *et al.*, 2014).

Em ensaios com nanopartículas de CeO₂ adicionadas ao solo e pulverizadas nas folhas não foi encontrado fitotoxicidade em ambos os métodos na fase foliar de crescimento. Ocorreu aumento do conteúdo de clorofila em 7 dias, com decréscimo aos 30 dias no experimento com adição do Ce no solo, maior acúmulo nas raízes e baixa translocação para os brotos. Nos experimentos com pulverização foliar foi observado translocação das folhas para as outras partes da planta (MA *et al.*, 2018). Em experimentos com suspensões com nanopartículas de CeO₂ puras e modificadas com organofosfatos (ATPM - ácido amino trimetileno fosfônico e EDTMP - ácido etilenodiamina tetra-hídrico) os efeitos observados nos ensaios com a nanopartícula pura na raiz foram, inibição do crescimento, aumento da presença de espécies reativas de oxigênio (ERO), danos nas células, aumento da absorção de grânulos na superfície da raiz e consequente maior concentração, presença de íons livres Ce (III). Enquanto que no tratamento com ATMP o crescimento da raiz foi reduzido em 10,1% comparado

ao controle, enquanto com EDTMP não houve efeito inibitório, o aumento da presença de EROS não foi significativo, danos nas células da raiz menores, menor quantidade de grânulos na superfície da raiz e menor acúmulo, embora ATPM esteja em maior número do que EDTMP, menor liberação de íons livres Ce(III), sendo ATPM > EDTMP (ZHAO et al., 2021).

No ambiente os organismos raramente estão expostos a contaminantes individuais, sendo a maioria das exposições a misturas complexas de ETR (ROMERO-FREIRE et al., 2018; TYLER, 2004). Os efeitos devem ser avaliados considerando diferenças químicas e de toxicidade, com contribuições ou não para o efeito final, ou seja, avaliando como os tóxicos atuam conjuntamente (ALTENBERG et al., 2004). As interações podem ser causadas por interações físico-químicas, toxicocinéticas ou toxicodinâmicas, com difícil previsão e possível subestimação dos efeitos da mistura (ALTENBURGER et al., 2013). Os dados de toxicidade disponíveis de ETR foram obtidos pela exposição das espécies de teste apenas para um metal (EGLER et al., 2022). Até onde sabemos, estudos sobre a toxicidade conjunta dos ETR em exposições binárias e ternárias para *Lactuca sativa* são ausentes. Assim, compreender as interações resultantes e os efeitos tóxicos são primordiais para as avaliações de risco dos ETR no ambiente terrestre. Desta forma, o objetivo deste estudo foi (i) avaliar a toxicidade de nitratos de três elementos terras raras, lantânio [La(NO₃)₃], neodímio [Nd(NO₃)₃] e samário [Sm(NO₃)₃], individualmente e em misturas, sobre a germinação de sementes e biomassa úmida de plântulas de alface da espécie *Lactuca sativa* (Asterales, Asteraceae); (ii) comparar os efeitos tóxicos de dois tipos de substratos, artificial e natural, utilizados nos ensaios; (iii) identificar uma ordem de toxicidade entre os elementos e suas possíveis interações observadas nas misturas; (iv) relacionar a toxicidade conjunta observada com as proporções dos elementos nas misturas testadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Elementos terras raras

Os três óxidos, lantânio (La₂O₃, marca PIDC, CAS# 1312-81-8), neodímio (Nd₂O₃, marca PIDC, CAS# 7440-00-8) e samário (Sm₂O₃, marca PIDC, CAS# 7440-19-9), utilizados nos ensaios foram fornecidos pela Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais (COPMA) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Os

ETR foram escolhidos por estarem entre os quatro ETR mais abundantes na crosta terrestre (ABRÃO, 1994) e por serem amplamente utilizados em fertilizantes agrícolas e indústrias-verdes (HERMANN *et al.*, 2014).

O La é segundo ETR mais abundante na crosta terrestre ocorrendo em 19 g.t^{-1} (ABRÃO, 1994), em áreas contaminadas de minas na China pode chegar a $37,4 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (WEI *et al.*, 1991 citado em LIANG *et al.*, 2014). Devido à semelhança com o Ca^{2+} , o Nd^{3+} é utilizado em fertilizantes (TAKEHARA *et al.*, 2015), é o terceiro ETR mais abundante na crosta terrestre ocorrendo em 24 g.t^{-1} (ABRÃO, 1994), em áreas contaminadas de minas na China pode chegar a $25,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (WEI *et al.*, 1991 citado em LIANG *et al.*, 2014). O Sm é o quarto ETR mais abundante ($6,5 \text{ g.t}^{-1}$), sendo amplamente utilizado em fertilizantes agrícolas (ABRÃO, 1994; ZHANG *et al.*, 2014). Em áreas contaminadas de minas na China pode chegar a $4,94 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (WEI *et al.*, 1991 citado em LIANG *et al.*, 2014).

2.2 Substratos testados

Os ensaios foram realizados com dois tipos de substratos. Solo natural, coletado em Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil, classificado pelo laboratório da Embrapa Solos (RJ) como Argissolo vermelho amarelo (red yellow argisol – PVA), segundo o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos, e com os parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 1. Para a coleta foram retiradas as forrageiras e coletados os 20 cm superficiais. Solo artificial (SA), composto de meio de cultivo com areia fina (granulometria de 0,3 e 0,6 mm) e meio de cobertura de areia grossa (granulometria de 1,2 mm a 2,0 mm), ambas de areia normal do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos do substrato natural Argissolo vermelho amarelo (PVA). Métodos em EMBRAPA (2017).

Parâmetros	Valores
Granulometria (g.kg^{-1})	608 areia 112 silte 280 argila
pH	5,1
Matéria orgânica (g.kg^{-1})	10,8
Ca^{2+} ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	2,5
Mg^{2+} ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	1,4
K^+ ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	0,08
Na^+ ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	0,02
Al^{3+} ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	0,1
H^+ ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	2,9
N (g.kg^{-1})	1,3

2.3 Soluções teste

As soluções testadas foram preparadas a partir de soluções-estoque de 50 g.L^{-1} obtidas pela solubilização dos óxidos de lantânio (La_2O_3), neodímio (Nd_2O_3) e samário (Sm_2O_3) em ácido nítrico (HNO_3 , marca Qhemis, CAS# 7697-37-2) p.a. a 70%. As soluções-teste foram preparadas respeitando o volume correspondente a 85% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA), calculada para cada substrato, de acordo com a norma ISO 11268-2 (ISO, 2012). As proporções das misturas foram preparadas com as mesmas concentrações de soluto utilizadas nos ensaios com os ETR individuais. O pH inicial ácido das soluções-estoque, SA $\text{pH} = 2,16 \pm 0,57$ e PVA $\text{pH} = 1,66 \pm 0,20$, foram ajustados para $6,0 \pm 0,5$, SA $\text{pH} = 6,38 \pm 0,48$ e PVA $\text{pH} = 6,31 \pm 0,46$. O pH final nos ensaios foram medidos nos substratos seguindo a relação substrato:água deionizada de 1:2,5, segundo EMBRAPA (2017), e foram $7,58 \pm 0,48$,

6,39 ± 0,56, e 6,58 ± 0,95 para as exposições individuais, misturas binárias e ternárias, respectivamente. O pH 6 foi selecionado em outros estudos (NYS *et al.*, 2017; VERSIEREN *et al.*, 2017; VERSIEREN *et al.*, 2016; GONG *et al.*, 2019), facilitando a comparação e extrapolação dos resultados do estudo.

2.4 Ensaio de toxicidade

O ensaio avalia a qualidade e a função como habitat de um solo pela determinação dos efeitos sobre a emergência de sementes de espécies vegetais. O ensaio foi realizado seguindo a norma da ISO 17126 (ISO, 2005). As sementes utilizadas foram da variedade alface Boston branca da espécie *Lactuca sativa* L., marca Isla, livre de agrotóxicos e não transgênicas. Ensaios de sensibilidade foram realizados com ácido bórico (ISO, 2005) como substância de referência.

Antes do início do ensaio os lotes de sementes foram avaliados quanto à presença de embrião dentro da casca, utilizando mesa de luz. Foram utilizadas três replicatas por concentração-teste, cada uma com 100 g de substrato sobre o qual foram depositadas 40 sementes viáveis. Sobre o substrato foi depositado 90 g de meio de cobertura e a solução-teste ou controle (água deionizada) para umedecimento. Cada replicata foi colocada em saco plástico repleto de ar ambiente. As sementes foram expostas aos dois tipos de substratos: meio de cultivo com areia fina (granulometria de 0,3 e 0,6 mm - SA) e solo natural (argissolo vermelho amarelo – PVA), cobertos com meio de cobertura de areia grossa (granulometria de 1,2 mm a 2,0 mm). As concentrações-teste nominais foram testadas individualmente, (SA - 100, 200, 400, 800, 1600 mg.kg⁻¹ e PVA – Sm - 100, 200, 400, 600, 800 mg.kg⁻¹ e La e Nd - 100, 300, 500, 700, 900 mg.kg⁻¹) e em misturas (SA e PVA - 100, 200, 400, 800 , 1600 mg.kg⁻¹) (v/v), nas proporções binárias (v/v), Sm + La, Sm + Nd e Nd + La com 1:1, 1:2 e 2:1 e ternárias (v/v) Sm + La + Nd 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2, 2:1:1, 1:2:2, 2:1:2 e 2:2:1. O ensaio teve duração de sete dias e foi realizado em Câmara de B.O.D., marca Nova Ética, modelo 411 – FPDE, na temperatura de 19 °C a 21 °C, sem iluminação nos dois primeiros dias e fotoperíodo de 16 h de luz e 8 h no escuro, nos restantes cinco dias seguintes. Durante os dias com fotoperíodo, o ar no interior dos sacos foi trocado e a posição dentro da Câmara de B.O.D. mudada aleatoriamente (ISO, 2005).

Ao final do ensaio as plântulas foram contadas e a biomassa úmida medida em

balança analítica marca Bell, modelo Mark 210A. Nos ensaios com substrato SA foi medida a biomassa da raiz principal e folhas primárias, e com solo PVA apenas o epicótilo e folhas primárias, cortados na altura do meio de cobertura. No solo PVA a raiz primária ficava aderida as partículas do solo e não foi possível sua limpeza completa para pesagem.

Após a contagem e pesagem foi calculada a média e desvio padrão por concentração-teste e controle das plântulas e da biomassa úmida. O resultado da germinação foi expresso com as concentrações analisadas em concentração efetiva mediana CE50, concentração na qual foi reduzida a germinação de 50% das sementes testadas comparadas ao controle.

O cálculo da biomassa úmida das sementes brotadas foi realizado com a equação 1 (Environment Canada, 2005):

$$\text{Biomassa (g)} = \frac{\text{peso total de brotos por replicata}}{\text{número de brotos por replicata}} \quad (1)$$

Os valores de biomassa foram utilizados para o cálculo da CI50, concentração de inibição na qual foi reduzida a biomassa em 50% das sementes germinadas comparadas ao controle.

As porcentagens de inibição da germinação (%IG), sementes não germinadas, após 168 h de exposição foram calculadas segundo a equação 2 (CHAMORRO *et al.*, 2017, VILLAMAR *et al.*, 2014):

$$\% \text{ IG} = \frac{\text{GC} - \text{GS}}{\text{GC}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

GC = número de sementes germinadas no controle por replicata ou por todas as replicatas no controle;

GS = número de sementes germinadas na concentração-teste e por replicata ou por todas as replicatas da concentração-teste.

As IG foram classificadas segundo as porcentagens: %IG < 10% não tóxico (NT), 10 < %IG < 25 % moderadamente toxico (MT) e %IG > 25% fortemente tóxica (FT).

2.5 Análise dos dados

Para o cálculo das CE50 e respectivos Intervalos de Confiança de 95% (IC 95%) foi utilizado o programa *Trimmed Spearman-Kärber*. Para o cálculo da CI50 e respectivos Intervalos de Confiança de 95% (IC 95%) foi utilizado o programa *Linear Interpolation*.

A diferença estatística significativa entre os resultados das CE50 e CI50 foi determinada pela inspeção dos limites de confiança. Quando os limites de confiança das CE50 e CI50 se sobrepuseram, foi realizada uma comparação com aplicação do erro padrão das diferenças médias utilizando a equação, baseada na equação 3 em USEPA (1985).

$$G = \sqrt{(\log(LS_{(1)} \div CE50_{(1)}))^2 + (\log(LS_{(2)} \div CE50_{(2)}))^2} \quad (3)$$

Onde:

LS – limite superior do intervalo de confiança referente ao ensaio 1 ou 2

Após calcula-se $H = 10^G$ e $Z = CE50_{\text{superior}} \div CE50_{\text{inferior}}$.

Se $Z > H$ existe diferença estatística significativa entre os valores de CE50.

As análises das CE50 e CI50 foram realizadas separadamente entre os três ensaios com ETR, individualmente, entre as misturas binárias, e entre as ternárias. As replicatas foram identificadas pelos números, quando similares cada uma tem um número diferente (1, 2 e 3), quando similar a outra replica, recebe o número desta similar (p. ex., 123, 12, 13, 23). O ensaio foi considerado válido se a germinação das sementes no controle for $\geq 80\%$ (ISO, 2005).

O modelo de Concentração Aditiva (CA) para a determinação do tipo de interação, que considera que todos os elementos da mistura têm um mecanismo de ação semelhante, se aplica aos ETR que possuem propriedades (GONZÁLEZ *et al.*, 2015; MARTINS; ISOLANI, 2005) e mecanismos de toxicidade (BLINOVA *et al.*, 2018) similares. Os resultados foram expressos em Unidade Tóxica (PANOUILLÈRES *et al.*, 2007), pela equação 4:

$$UT_m = \sum \left(\frac{\text{Concentração do ETR na CE50 da mistura}}{\text{CE50 do ETR individual}} \right) \quad (4)$$

Quando a $UT_m = 1$, as interações são aditivas, as substâncias não interagem entre si, e o nível de toxicidade da mistura é igual a soma dos efeitos das CE50 dos elementos individualmente. Se $UT_m < 1$, as substâncias da mistura interagem de forma antagonica, o efeito é menor do que aditivo, e um elemento inibe parcialmente ou totalmente a ação do outro; se $UT_m > 1$, a mistura tem efeito sinérgico, o efeito é maior do que aditivo, e um elemento potencializa os efeitos do outro componente (ATSDR, 2004).

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o teste Shapiro-Wilks para verificação da normalidade e F para duas amostras para variância, comparação entre amostras os testes t-Student para amostras independentes e ANOVA de um fator para dados paramétricos e Mann-Whitney e Kruskal-Wallis para não paramétricos, a regressão linear simples para a relação de dependência entre as variáveis e as concentrações-teste, com o programa Excel 365 com suplemento *Real Statistics*.

3. RESULTADOS

3.1 *Substrato Artificial (SA)*

3.1.1 *Resultados nos ensaios individuais*

Os resultados das CE50 podem ser visualizados na Tabela 1. Sm e La individualmente não apresentaram diferença estatística significativa, o mesmo ocorreu para La e Nd. Nd e Sm apresentaram diferença estatística significativa, sendo Nd mais tóxico que Sm. A toxicidade decresceu de $Nd > Sm$ e La foi similar aos dois.

O número de sementes germinadas decresceu com o aumento da concentração-teste em relação ao controle (Tabela 2) e foi relacionado a este aumento, p -valor significativo para a regressão linear (Tabela 2) nos três ETR que tiveram progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 0,0263$, $p = 0,974$).

Os resultados das CI50 foram similares entre Sm e Nd e diferentes de La, sendo este último o que apresentou os valores de maior toxicidade dentre os outros ETR (Ta-

bela 1). Estes resultados são inferiores aos obtidos nas CE50 representando um parâmetro mais sensível que germinação (Tabela 1).

A biomassa diminuiu a partir de 100 mg.kg⁻¹g em todos os três elementos (Tabela 2), embora não esteja associada ao aumento da concentração-teste, *p*-valor não significativo para a regressão linear (Tabela 2), e com progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 1,7309, p = 0,219$).

A %IG aumentou nas concentrações-teste maiores e classificou a distribuição da redução da germinação em categorias sendo que os três elementos não apresentaram diferença estatística significativa entre os índices ($F = 0,0566, p = 0,945$): a categoria não tóxica para Sm foi da concentração 100 a 400 mg.kg⁻¹, La e Nd foram similares, em 100 mg.kg⁻¹ (Tabela 2). Para a porcentagem moderadamente tóxica as concentrações foram semelhantes para La e Nd de 200 a 400 mg.kg⁻¹ e inexistente para Sm. Fortemente tóxica foi semelhante para os três ETR, a partir de 800 mg.kg⁻¹. Lantânio e neodímio apresentaram toxicidade semelhante, iniciando a categoria MT em 200 mg.kg⁻¹ e Sm com toxicidade menor.

Tabela 2. Resultados do número total de sementes germinadas (germinação), porcentagem de inibição da germinação (%IG) e médias da biomassa úmida nas três replicatas dos ensaios individuais com samário, lantânio e neodímio em substrato artificial (SA). %IG < 10% não tóxica, 10 < %IG < 25 % moderadamente toxica e %IG > 25% fortemente tóxica. Diferença estatística em relação ao controle, **p* < 0,05, ***p* < 0,01.

Concentração (mg.kg ⁻¹)	Samário		Lantânio		Neodímio	
	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)
0	115 (18)	0,0254	119 (15)	0,0196	117 (16)	0,0284
100	115 (0)	0,0092**	107** (10)	0,0036**	110** (6)	0,0107**
200	114 (1)	0,0053**	105** (12)	0,0029**	100** (15)	0,0051**
400	104** (10)	0,0040**	105** (12)	0,0021**	96** (18)	0,0039**
800	79** (31)	0,0032**	61** (49)	0,0017**	74** (37)	0,0032**
1600	8** (93)	0,0028**	21** (82)	0,0010**	6** (95)	0,0019**

3.1.2 Resultados nos ensaios de misturas

Na mistura binária Sm + La a CE50 da proporção 1:1 foi similar à de 2:1 e diferente da 1:2 (Tabela S1), e as proporções 1:2 e 2:1 foram similares. A mistura 1:2 apresentou maior toxicidade do que 1:1. Todas as interações foram aditivas (Tabela S1). Na mistura houve redução da germinação a partir de 200 mg.kg⁻¹ em 2:1, 400 mg.kg⁻¹ em 1:2 e 800 mg.kg⁻¹ em 1:1, em relação ao controle (Tabela 3), associados ao aumento das concentrações-teste (Tabela S2), e com progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 0,0146$, $p = 0,986$).

Os resultados da CI50 foram similares entre si nas três proporções e com valores menores que os encontrados na CE50 (Tabela S1). A biomassa diminuiu a partir de 100 mg.kg⁻¹ (Tabela 3), embora não esteja associada ao aumento da concentração-teste (Tabela S2), e com progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 0,2889$, $p = 0,754$).

A Inibição da Germinação (%) aumentou nas concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre as progressões das três proporções ($F = 0,0268$, $p = 0,974$). Na não tóxica as concentrações variaram, em 1:1, de 100 a 400 mg.kg⁻¹, em 1:2, de 100 a 200 mg.kg⁻¹ e em 2:1 em 100 mg.kg⁻¹ (Tabela 3). A toxicidade moderada de 1:2 foi em 400 mg.kg⁻¹ e 2:1 em 200 a 400 mg.kg⁻¹ e esta ausente em 1:1. Em todas as proporções a toxicidade foi forte a partir de 800 mg.kg⁻¹. Nas proporções 1:1 e 2:1 na menor concentração-teste o número da germinação foi superior à do controle com uma %IG negativa, indicativo da ocorrência de hormesis (Tabela 3). A toxicidade decresceu de 2:1 > 1:2 > 1:1. O Sm em dobro foi responsável por aumentar a toxicidade.

Na mistura Sm + Nd a CE50 a proporção 2:1 foi similar a 1:1 e 1:2, enquanto 1:1 foi mais tóxico que 1:2 (Tabela S1). Todas as interações foram aditivas (Tabela S1). Houve redução de germinação a partir da concentração-teste de 200 mg.kg⁻¹ em 1:2, 400 mg.kg⁻¹ em 2:1 e em 800 mg.kg⁻¹ em 1:1 (Tabela 3), associados ao aumento das concentrações-teste (Tabela S2), e com progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 0,0000$, $p = 0,999$).

Nos resultados para CI50 a proporção 2:1 foi similar a 1:2. A proporção 1:1 apresentou diferença estatística para o 2:1, sendo 2:1 > 1:1 (Tabela S1). A biomassa também diminuiu a partir de 100 mg.kg⁻¹ (Tabela 3), embora não esteja associada ao

aumento da concentração-teste (Tabela S2), e com progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 2,0642$, $p = 0,170$).

A Inibição da Germinação (%) aumentou nas concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre as progressões das três proporções ($F = 0,0058$, $p = 0,994$). A não tóxica foi semelhante entre as três proporções nas concentrações de 100 a 200 mg.kg⁻¹ (Tabela 3). A toxicidade moderada foi semelhante entre as três proporções nas concentrações de 400 mg.kg⁻¹. O mesmo ocorreu na fortemente tóxica a partir de 800 mg.kg⁻¹. A toxicidade decresceu de 2:1 > 1:1 > 1:2.

Na mistura Nd + La as CE50 das três proporções foram similares. Todas as interações foram aditivas (Tabela S1). Houve redução de germinação a partir da concentração-teste de 400 mg.kg⁻¹ em 1:1 e 2:1 e em 800 mg.kg⁻¹ em 1:2, em comparação ao controle (Tabela 3), associados ao aumento das concentrações-teste (Tabela S2), e com progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 0,0059$, $p = 0,9941$).

As CI50 das proporções 1:1 e 2:1 são similares e 1:2 é menos tóxica que as duas. A biomassa diminuiu a partir de 100 mg.kg⁻¹ (Tabela 3), embora não esteja associada ao aumento da concentração-teste (Tabela 2), e com progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 0,1739$, $p = 0,842$).

A Inibição da Germinação (%) aumentou nas concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre as progressões das três proporções ($F = 0,00069$, $p = 0,999$). A não tóxica foi semelhante entre as três proporções com concentrações de 100 a 200 mg.kg⁻¹ (Tabela 3). A toxicidade moderada foi semelhante em 1:1 e 2:1 com concentrações de 400 mg.kg⁻¹. A fortemente tóxica foi semelhante para as proporções 1:1 e 2:1, com concentrações a partir de 800 mg.kg⁻¹ e em 400 mg.kg⁻¹ para 1:2. A toxicidade decresceu de 1:2 > 1:1 ≈ 2:1.

Nas misturas ternárias de Sm + La + Nd, todas as CE50 com um dos elementos em dobro foram similares, como também a com os elementos unitários (1:1:1). As demais com dois elementos em dobro foram mais tóxicas (Tabela S1). Todas as interações foram aditivas (Tabela S1). A redução no número de germinação foi a partir de 100 mg.kg⁻¹ em 1:1:2, de 200 mg.kg⁻¹ em 1:1:1, e em 400 mg.kg⁻¹ nas demais, em relação ao controle (Tabela 3), associados ao aumento das concentrações-teste (Tabela S2), e com

progressão da diminuição semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 0,2604$, $p = 0,9520$).

As CI50 na maioria das proporções foram similares entre si, com exceção da proporção 1:1:2 que é mais tóxica que 2:1:1 (Tabela S1). A biomassa diminuiu a partir de 100 mg.kg⁻¹ (Tabela 3). Em todas as proporções a variação na biomassa não esteve associada ao aumento da concentração-teste (Tabela S2).

A Inibição da Germinação (%) aumentou nas concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre as progressões das sete proporções ($F = 0,1948$, $p = 0,976$). A não tóxica foi semelhante entre as proporções 1:1:2 e 2:1:1, com concentrações de 100 a 400 mg.kg⁻¹, 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2 e 1:2:2, de 100 a 200 mg.kg⁻¹, 2:1:1, em 200 mg.kg⁻¹ e inexistente para 2:1:2 (Tabela 3). A toxicidade moderada foi de 100 a 400 mg.kg⁻¹ nas proporções 2:1:1 e 2:1:2, e de 400 mg.kg⁻¹ para as demais. A toxicidade foi fortemente tóxica a partir da concentração de 400 mg.kg⁻¹ para 1:2:2 e 2:1:2, e de 800 mg.kg⁻¹ para as demais. A proporção mais tóxica foi a 2:1:2.

Tabela 3. Resultados do número total de sementes germinadas (germinação), porcentagem de inibição da germinação (%IG) e médias da biomassa úmida nas três replicatas dos ensaios com as misturas binárias e ternárias em substrato artificial (SA).). %IG < 10% não tóxica, 10 < %IG < 25 % moderadamente toxica e %IG > 25% fortemente tóxica. Diferença estatística em relação ao controle, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$.

Concentração (mg.kg ⁻¹)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)		Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)
		1:1	1:2				
Misturas e		Sm + La					
Proporções		1:1	1:2	2:1			
0	105 (13)	0,0363	117 (3)	0,0224	117 (3)	0,0195	
100	108 (-3)	0,0090**	112 (4)	0,0063**	120 (-3)	0,0052**	
200	104 (1)	0,0052**	113 (3)	0,0039**	104* (11)	0,0031**	
400	98 (7)	0,0036**	101* (14)	0,0030**	96** (18)	0,0027**	
800	56* (47)	0,0032**	41** (65)	0,0028**	61* (48)	0,0023**	
1600	7* (93)	0,0024**	9** (92)	0,0027**	15** (87)	0,0017**	

Sm + Nd						
	1:1		1:2		2:1	
0	116 (3)	0,0258	118 (2)	0,0150	120 (0)	0,0236
100	116 (0)	0,0071**	118 (0)	0,0033**	115 (4)	0,0041**
200	115 (1)	0,0049**	110* (7)	0,0026**	112 (7)	0,0040**
400	91 (22)	0,0045**	102* (14)	0,0022**	96* (20)	0,0034**
800	43* (63)	0,0034*	52* (56)	0,0026**	44* (63)	0,0027**
1600	3* (97)	0,0012*	6* (65)	0,0018**	13* (89)	0,0027**
Nd + La						
	1:1		1:2		2:1	
0	117 (3)	0,0206	118 (2)	0,0096	120 (0)	0,0190
100	114 (3)	0,0053**	114 (3)	0,0048**	115* (4)	0,0046**
200	109 (7)	0,0047**	112 (5)	0,0035**	112* (7)	0,0043**
400	101* (14)	0,0036**	109 (8)	0,0036**	107* (11)	0,0020**
800	64* (45)	0,0020**	64* (46)	0,0031**	68* (43)	0,0027**
1600	19* (84)	0,0019**	12* (90)	0,0018**	17* (86)	0,0019**
Sm + La + Nd						
	1:1:1		1:2:1		1:1:2	
0	115 (4)	0,0286	116 (3)	0,0233	118 (2)	0,0277
100	116 (-1)	0,0113**	114 (2)	0,0092**	113* (4)	0,0091**
200	111* (3)	0,0064**	113 (3)	0,0057**	112* (5)	0,0059**
400	95* (17)	0,0041**	101* (13)	0,0042**	105* (11)	0,0045**
800	70* (39)	0,0033**	64* (45)	0,0031**	69* (42)	0,0033**
1600	4* (97)	0,0008*	8* (93)	0,0026**	3* (97)	0,0013*
	2:1:1		1:2:2		2:1:2	
0	115 (4)	0,0224	107 (11)	0,0243	103 (14)	0,0091
100	97 (16)	0,0109**	108 (-1)	0,0095**	79 (23)	0,0054
200	115 (0)	0,0052**	114 (-7)	0,0053**	79 (23)	0,0031
400	93* (19)	0,0040**	77* (28)	0,0049**	71* (31)	0,0027
800	68** (41)	0,0036**	36** (65)	0,0069**	42** (59)	0,0023
1600	1** (99)	0,0007*	12** (89)	0,0001*	15** (85)	0,0014
2:2:1						
0	108 (10)	0,0145				

100	99 (8)	0,0066**
200	101 (6)	0,0023**
400	77* (29)	0,0028**
800	40* (63)	0,0020**
1600	15* (86)	0,0048*

3.2 Substrato Argissolo Vermelho Amarelo (PVA)

3.2.1 Resultados nos ensaios individuais

Os resultados das CE50 podem ser visualizados na Tabela S3. Os três elementos apresentaram diferença estatística significativa entre si, com toxicidade decrescente de La > Nd > Sm.

O número de germinações decresceu com o aumento da concentração-teste, a partir da concentração 400 mg.kg⁻¹ para Sm, e 600 mg.kg⁻¹ para La e Nd, em relação ao controle (Tabela 4), e está relacionado a este aumento, *p*-valor significativo para a regressão linear (Tabela S2). Nos três ETR a progressão foi semelhante entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo ($F = 0,5225$, $p = 0,603$).

Os resultados de CI50 para Sm (617,80 mg.kg⁻¹) e Nd (857,06 mg.kg⁻¹) (Tabela S3) foram maiores do que os obtidos no substrato artificial (Tabela S1), indicando que esta variável neste tipo de substrato não representa um parâmetro mais sensível que germinação, como em SA.

A biomassa apresentou semelhanças entre os três ETR, aumentou a partir de 100 até 300 mg.kg⁻¹ em La e Nd, e até 200 mg.kg⁻¹ em Sm, após diminuiu nas concentrações maiores, em relação ao controle (Tabela 4). Em La e Nd ocorreu um aumento em 900 mg.kg⁻¹. Esta variação não está associada ao aumento da concentração-teste (Tabela S2), mas com mesma progressão entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo para os três elementos ($F = 2,4076$, $p = 0,124$).

A %IG aumentou nas concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre os três índices ($F = 0,6048$, $p = 0,562$): a não tóxica para Sm, com concentrações de 100 a 400 mg.kg⁻¹, para La e Nd em 100 mg.kg⁻¹ (Tabela 4). Para a porcentagem moderadamente tóxica foi igual para La e Nd, de 300 a 500 mg.kg⁻¹, e

ausente para Sm. A fortemente tóxica foi igual para os três ETR, nas duas maiores concentrações-teste (Tabela 4). A toxicidade decresceu de $Nd > La > Sm$.

3.2.2 Resultados nos ensaios em misturas

Na mistura binária Sm + La as CE50 da proporção 1:1 foi semelhante a de 2:1 e ambas diferentes de 1:2 (Tabela S3). A proporção 1:2 foi a mais tóxica por que seu IC 95% não se sobrepõe aos das outras duas proporções. Todas as interações foram aditivas (Tabela S3). A redução no número de germinação foi similar em 1:1 e 1:2, nas três últimas concentrações-teste (Tabela 5). Para a proporção 2:1 a redução iniciou em 100 mg.kg⁻¹. Estas reduções estiveram associadas ao aumento das concentrações-teste (Tabela S2), e não apresentaram diferença estatística significativa na progressão de redução entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo para os três elementos ($F = 0,1712, p = 0,844$).

A CI50 da proporção 1:1 foi semelhante a da 1:2 (Tabela S3), e a mistura 2:1 foi a menos tóxica por que seu IC 95% não se sobrepõe aos das outras duas proporções. Os resultados obtidos foram maiores do que os obtidos no substrato artificial (Tabela S1), indicando que esta variável neste tipo de substrato não representa um parâmetro mais sensível que germinação. A biomassa aumentou a partir de 100 mg.kg⁻¹ em todas as proporções, em relação ao controle, e apresentou diminuição a partir de 300 ou 500 mg.kg⁻¹ (Tabela 5), esta variação não está associada ao aumento da concentração-teste (Tabela S2), e não apresentaram diferença estatística significativa na progressão de redução entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo para os três elementos ($F = 0,2707, p = 0,767$).

A Inibição da Germinação (%) aumentou com as concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre as três proporções ($F = 0,2468, p = 0,785$). A não tóxica ocorreu na proporção 1:1 de 100 a 200 mg.kg⁻¹, em 1:2 em 100 mg.kg⁻¹, e ausente em 2:1 (Tabela 5). A toxicidade moderada ocorreu apenas em 2:1 de 100 a 200 mg.kg⁻¹. Em 1:1 e 2:1 a toxicidade foi fortemente tóxica a partir da concentração de 400 mg.kg⁻¹, e em 1:2 a partir de 200 mg.kg⁻¹. A toxicidade decresceu de $1:2 > 2:1 > 1:1$, aparentemente La em dobro aumenta a toxicidade da mistura.

Tabela 4. Resultados do número total de sementes germinadas (germinação), porcentagem de inibição da germinação e médias da biomassa úmida nas três replicatas dos ensaios individuais com samário, lantânio e neodímio em substrato argissolo vermelho amarelo (PVA). %IG < 10% não tóxica, 10 < %IG < 25 % moderadamente toxica e %IG > 25% fortemente tóxica. Diferença estatística em relação ao controle, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$.

Concentração (mg.kg ⁻¹)	Individual						
	Samário		Lantânio			Neodímio	
	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Concentração (mg.kg ⁻¹)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)
0	116 (3)	0,0136	0	114 (5)	0,0133	116 (3)	0,0139
100	94 (19)	0,0200*	100	112 (2)	0,0199**	109 (6)	0,0181*
200	81 (30)	0,0172	300	86 (25)	0,0213*	102 (12)	0,0164
400	49* (58)	0,0105**	500	32 (72)	0,0143	74 (36)	0,0150
600	14* (88)	0,0070	700	27* (76)	0,0061**	40* (66)	0,0080*
800	15* (87)	0,0073*	900	17** (85)	0,0329	26** (78)	0,0099*

Na mistura Sm + Nd as CE50 foram similares nas três proporções (Tabela S3). Todas as interações nas CE50 foram aditivas (Tabela S3). Houve um aumento no número de germinação nas proporções 1:1 e 2:1, de 100 a 400 mg.kg⁻¹ e em 1:2 de 100 a 200 mg.kg⁻¹, e após declínio nas duas concentrações-teste maiores, em relação ao controle (Tabela 5), e não apresentaram diferença estatística significativa na progressão de redução entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo para os três elementos ($F = 0,00002$, $p = 0,999$).

As CI50 foram similares nas três proporções (Tabela S3), e os resultados foram maiores do que os obtidos no substrato artificial (Tabela S1), indicando que esta variável neste tipo de substrato não representa um parâmetro mais sensível que germinação. A biomassa também variou, com aumento nas concentrações-teste de 100 mg.kg⁻¹ a 400 mg.kg⁻¹ na proporção de 1:1 e de 100 mg.kg⁻¹ a 200 mg.kg⁻¹ nas 1:2 e 2:1. Todas diminuíram a partir de 400 mg.kg⁻¹ (Tabela 5). Não houve diferença estatística significativa na progressão de redução entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo para os três elementos ($F = 0,2654$, $p = 0,770$). Nas proporções 1:2 e 2:1 a variação esteve associada ao aumento da concentração-teste, com p -valor significativo na regressão (Tabela S2).

A Inibição da Germinação (%) aumentou com as concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre as três proporções ($F = 0,0058$, $p = 0,994$). A não tóxica ocorreu nas proporções 1:1 e 2:1 nas concentrações de 100 a 400 mg.kg⁻¹, e em 100 a 200 mg.kg⁻¹ em 1:2 (Tabela 5). A toxicidade moderada ocorreu apenas em 1:2 em 400 mg.kg⁻¹. Na fortemente tóxica foi a partir de 800 mg.kg⁻¹ em todas as proporções. Nas concentrações-teste de 100 e 400 mg.kg⁻¹ nas proporções 1:2 e 2:1 e 1:1 e 2:1, respectivamente, ocorreu um aumento de germinação em relação ao controle, indicativo de hormesis. A toxicidade decresceu de 1:2 > 2:1 > 1:1.

Na mistura Nd + La a CE50 da proporção 1:1 foi similar às outras duas, e as proporções 1:2 e 2:1 foram diferentes, com não sobreposição do IC95% de 2:1 ao de 1:2, sendo 2:1 > 1:2 (Tabela S3). Todas as interações foram sinérgicas (Tabela S3). Houve um aumento no número de germinação em todas as proporções, nas concentrações-teste de 100 a 400 mg.kg⁻¹, e todas diminuíram a partir 400 mg.kg⁻¹, em relação ao controle (Tabela 5). Essa variação está associada ao aumento das concentrações-teste (Tabela S2). Não houve diferença estatística significativa na progressão de redução entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo para os três elementos ($F = 0,0369$, $p = 0,964$).

As CI50 apresentaram similaridade entre as três proporções (Tabela S3) e com valores maiores que os encontrados nas CE50, comportamento semelhante às misturas de Sm + La e Sm + Nd, e contrário ao encontrado no solo artificial (Tabela S1). A biomassa variou com aumento nas concentrações-teste de 100 mg.kg⁻¹ a 400 mg.kg⁻¹ para 1:1 e 2:1, e em 1:2 de 100 mg.kg⁻¹ a 200 mg.kg⁻¹ (Tabela 5). Todas diminuíram a partir de 400 mg.kg⁻¹. Esta variação esteve associada ao aumento da concentração-teste nas três proporções (Tabela S2). Não houve diferença estatística significativa na progressão de redução entre as três proporções, com resultado da ANOVA não significativo para os três elementos ($F = 0,0414$, $p = 0,960$).

A Inibição da Germinação (%) aumentou nas concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre as três proporções ($F = 0,0451$, $p = 0,956$). A não tóxica foi semelhante entre as três proporções, com concentrações de 100 a 400 mg.kg⁻¹. A toxicidade moderada não ocorreu em nenhuma das três proporções. A fortemente tóxica ocorreu nas três proporções a partir de 800 mg.kg⁻¹. Nas concentrações-teste de 100 e 400 mg.kg⁻¹ nas proporções 2:1 e 1:2, respectivamente, ocorreu um aumento de germinação em relação ao controle, indicativo de hormesis (Tabela 5).

Nas misturas ternárias as CE50 são similaridades entre si (Tabela S3). As proporções 1:2:1, 1:1:2 e 2:1:1 foram aditivas e as demais sinérgicas. Metade das proporções apresentaram aumento de germinação nas concentrações-teste de 100 a 200 mg.kg⁻¹, a outra metade de 100 a 400 mg.kg⁻¹, apenas 2:1:2 apresentou um decréscimo de germinação a partir de 100 mg.kg⁻¹, em relação ao controle (Tabela 5).

As CI50 foram similares entre grupos, as proporções 1:2:1, 1:1:2, 1:2:2 e 2:1:2 foram similares a quatro outras proporções, 2:2:1 a três e 1:1:1 e 2:1:1 a duas (Tabela 5). Os valores foram maiores que os encontrados nas CE50, e contrários ao encontrado no solo artificial (Tabela S1).

A biomassa na maioria das proporções apresentou uma concentração-teste com o maior valor entre todas as concentrações-teste, em 100 mg.kg⁻¹ em 1:1:2 e 2:2:1, e em 200 mg.kg⁻¹ em 1:2:1, 2:1:1, e 1:2:2 (Tabela 5). A diminuição foi observada a partir da concentração-teste de 400 mg.kg⁻¹ em todas as proporções, com exceção da 2:2:1 que se inicia a partir de 200 mg.kg⁻¹. Apenas na proporção 2:1:2 a diminuição ocorreu a partir de 100 mg.kg⁻¹, com queda gradativa até 1600 mg.kg⁻¹. Em todas as proporções a variação na biomassa esteve associada ao aumento da concentração-teste (Tabela S2).

Tabela 5. Resultados do número total de sementes germinadas (germinação), porcentagem de inibição da germinação (%IG) e médias da biomassa úmida nas três replicatas dos ensaios com as misturas binárias e ternárias em substrato argissolo vermelho amarelo (PVA).). %IG < 10% não tóxica, 10 < %IG < 25 % moderadamente toxica e %IG > 25% fortemente tóxica. Diferença estatística em relação ao controle, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$.

Proporção/ Concentração (mg.kg ⁻¹)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Proporção/ Concentração (mg.kg ⁻¹)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)
Sm + La							
	1:1		1:2			2:1	
0	113 (6)	0,0099	115 (4)	0,0124	0	113 (6)	0,0133
100	112 (1)	0,0193**	104 (10)	0,0214	100	93* (18)	0,0052*
300	112 (1)	0,0174**	83 (28)	0,0171	200	95* (16)	0,0215*
500	85* (25)	0,0092	42* (63)	0,0092	400	84 (26)	0,0205
700	32* (72)	0,0079	48* (58)	0,0083*	800	27* (76)	0,0171*
900	26* (77)	0,0034*	9* (92)	0,0059*	1600	1** (99)	0,0103**
Proporção/ Concentração (mg.kg ⁻¹)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	Germinação (%IG)	Biomassa úmida (g)	

Sm + Nd						
	1:1		1:2		2:1	
0	112 (7)	0,0151	115 (4)	0,0150	113 (6)	0,0131
100	110 (2)	0,0226**	117 (-2)	0,0237*	115 (-2)	0,0191*
200	111 (1)	0,0216**	115 (0)	0,0211*	109 (4)	0,0204*
400	115 (-3)	0,0211**	96 (17)	0,0257*	118 (-4)	0,0145
800	65* (42)	0,0112*	68* (41)	0,0115	55* (51)	0,0095
1600	1* (99)	0,0019*	6* (95)	0,0026**	4* (96)	0,0038*
Nd + La						
	1:1		1:2		2:1	
0	111 (8)	0,0122	113 (6)	0,0153	112 (7)	0,0181
100	103 (7)	0,0165**	111 (2)	0,0187**	117 (-4)	0,0181
200	107 (4)	0,0190**	110 (3)	0,0200	105 (6)	0,0203
400	111 (0)	0,0188**	115 (-2)	0,0175	106 (5)	0,0176
800	55* (50)	0,0109	58* (49)	0,0098*	27* (76)	0,0074*
1600	0 (100)	0,0000	5** (96)	0,0028*	1* (99)	0,0010*
Sm + La + Nd						
	1:1:1		1:2:1		1:1:2	
0	112 (7)	0,0143	112 (7)	0,0149	113 (6)	0,0127
100	101 (10)	0,0189**	112 (0)	0,0175*	96 (18)	0,0269

200	113 (-1)	0,0208**	120 (-7)	0,0193**	100 (12)	0,0180*
400	104* (7)	0,0216**	89 (21)	0,0146	106 (6)	0,0167**
800	63* (44)	0,0134	28** (75)	0,0077*	64* (43)	0,0099*
1600	7** (94)	0,0029**	3* (97)	0,0004*	2* (98)	0,0017*
2:1:1			1:2:2		2:1:2	
0	101 (16)	0,0098	112 (7)	0,0132	94 (22)	0,0116
100	92 (9)	0,0173	116 (-4)	0,0200**	95 (-1)	0,0174*
200	89* (12)	0,0193	116 (-4)	0,0218**	100 (-6)	0,0167*
400	90* (11)	0,0152	102* (9)	0,0161	75* (20)	0,0134
800	15* (85)	0,0081	85* (24)	0,0073	55* (41)	0,0081*
1600	8* (92)	0,0016	15* (87)	0,0029**	8** (91)	0,0036*
2:2:1						
0	106 (12)	0,0159				
100	104 (2)	0,0172				
200	103 (3)	0,0151				
400	87 (18)	0,0121*				
800	69 (35)	0,0104**				
1600	22* (79)	0,0027**				

A Inibição da Germinação (%) aumentou nas concentrações-teste maiores e não apresentou diferença estatística significativa entre as sete proporções ($F = 0,1948$, $p = 0,976$). A não tóxica em 2:1:1 ocorreu a partir de 100 mg.kg^{-1} , foi semelhante entre as proporções 1:2:1 e 2:2:1, com concentrações de 100 a 200 mg.kg^{-1} , 1:1:1 e 1:2:2, de 100 a 400 mg.kg^{-1} , em 1:1:2, a partir de 400 mg.kg^{-1} , e ausente para 2:1:1 (Tabela 5). A toxicidade moderada foi crescente na sequência das proporções 1:1:2 e 2:1:2 com concentrações de 100 a 200 mg.kg^{-1} , 2:1:1 de 200 a 400 mg.kg^{-1} , 1:2:1 a partir de 400 mg.kg^{-1} para, 2:2:1, 1:2:2, a partir de 800 mg.kg^{-1} , e ausente em 1:1:1. A fortemente tóxica com concentrações a partir de 400 mg.kg^{-1} para 2:1:2, e 800 mg.kg^{-1} para as demais. A proporção com maior toxicidade foi a 2:1:2, com inibição de germinação fortemente tóxica a partir de 400 mg.kg^{-1} . Nas proporções 1:1:1, 1:2:1 e 1:2:2 houve um aumento da germinação em 200 mg.kg^{-1} , e em 1:2:2 e 2:1:2 em 100 mg.kg^{-1} , como já observado anteriormente na proporção 1:2:2 em substrato solo artificial (Tabela 3).

4. DISCUSSÃO

Neste estudo foram realizados ensaios com ETR individualmente e em misturas binárias e ternárias, em diferentes proporções, três nas binárias e sete nas ternárias, e foi identificada em alguns resultados uma hierarquia na toxicidade em relação a proporções de um dos elementos da mistura, unitária ou em dobro, exercendo efeitos de potencializar (sinergismo) ou atenuar (antagonismo) a toxicidade conjunta.

Nossos resultados demonstraram que os ETR, La, Nd e Sm, exerceram efeitos adversos significativos para a germinação, biomassa úmida e porcentagem de inibição da germinação mensurados nos ensaios de germinação de sementes de *Lactuca sativa*. Dos dois substratos utilizados, substrato artificial (SA) e substrato natural (PVA), La foi o elemento mais tóxico na biomassa úmida em SA e na germinação em substrato natural PVA, e Nd foi mais tóxico que Sm em germinação nos dois substratos. Ma e colaboradores (2010) e Barbieri e colaboradores (2013) também observaram maior toxicidade de La nos ensaios de germinação de sementes de *L. sativa*, com diminuição do comprimento de raízes e plântulas e da biomassa seca.

A biodisponibilidade e absorção de ETR pelas plantas são determinadas por atributos físico-químicos do solo, como pH, capacidade de troca catiônica (CTC), teor de carbono orgânico (matéria orgânica) do solo, a concentração do ETR na solução do

solo e a capacidade do solo em disponibilizar o ETR. Valores de pH e CTC baixos favorecem a dessorção dos ETR da matriz mineral do solo para a solução do solo, aumentando sua biodisponibilidade para as plantas (MOREIRA *et al.*, 2019, THOMAS *et al.*, 2014). Quando o pH do solo aumenta, os ETR tendem a precipitar diminuindo sua liberação da matriz mineral do solo para a solução do solo (CHENG *et al.*, 2015). A matriz orgânica com grupos funcionais orgânicos carregados negativamente aumenta a CTC do solo, aumentando a adsorção dos ETR e diminuindo sua biodisponibilidade para as plantas (WEN *et al.*, 2002, MOREIRA *et al.*, 2019). Resultado diferente foi observado por Cheng e colaboradores (2015) em estudo onde o teor de carbono orgânico do solo não resultou em efeitos sobre a biodisponibilidade de ETR do solo.

Fatores ligados as planta podem influenciar sua capacidade em absorver ETR do solo e os níveis internos destes elementos, como as interações com fungos micorrízicos arbusculares, sistemas de captação de íons específicos essenciais, fracionamento dos elementos nas diferentes partes das plantas (raiz e partes aéreas) e a espécie da planta (PEIJNENBURG *et al.*, 2000).

Os valores de CE50 foram maiores em SA do que em PVA (Tabelas S1 e S3), contradizendo o esperado de maior toxicidade em SA, composto por materiais inertes, areia fina e grossa (ISO, 2005), que minimizam a interação com a substância de teste, com absorção mínima, garantindo sua maior disponibilidade para a plântula através da absorção pela raiz (OECD, 2006). A maior disponibilidade dos ETR em SA foi evidenciada nos resultados de CI50 inferiores aos obtidos nas CE50, representando um parâmetro mais sensível que germinação (Tabela S1). Este mesmo resultado foi observado em Moreira e colaboradores (2019), Thomas e colaboradores (2014) e Carpenter e colaboradores (2015) onde o parâmetro biomassa seca foi o mais sensível para a fitotoxicidade observada.

Dos estudos com ensaios com sementes de *Lactuca sativa* (ANDERSEN *et al.*, 2016, BARBIERI *et al.*, 2013, CUI *et al.*, 2014, MA *et al.*, 2010, 2018, ZHANG *et al.*, 2015, ZHAO *et al.*, 2021), apenas em Ma e colaboradores (2018) foi utilizado solo como substrato dos ensaios, os demais utilizaram papel filtro umedecidos ou meio ágar, com viscosidade que se assemelha ao solo do que soluções aquosas. Os objetivos foram o de evitar um sistema complexo como o solo natural, com minerais orgânicos e inorgânicos, água, gases e organismos vivos (CUI *et al.*, 2014), e permitir uma avaliação do desenvolvimento do crescimento radicular e dos cotilédones que permitam identificar mudanças no desenvolvimento inicial (ANDERSEN *et al.*, 2016). Este

número reduzido de estudos evidencia a necessidade do aumento da realização de ensaios que reproduzam condições naturais de exposição das plantas aos ETR.

A toxicidade aumentou com o aumento das concentrações-teste na germinação nos dois substratos (Tabelas 2-5), com *p*-valor significativo na regressão linear (Tabela S2). Este resultado não foi encontrado nos estudos com *L. sativa* na literatura (ANDERSEN *et al.*, 2016, BARBIERI *et al.*, 2012, CUI *et al.*, 2014, MA *et al.*, 2010, 2018, ZHANG *et al.*, 2015, ZHAO *et al.*, 2021), onde não foi observada inibição da germinação, mas redução no crescimento radicular, danos às células, inibição ou crescimento das partes aéreas, bioconcentração nas sementes, raízes e plantulas e reações antioxidantes.

No parâmetro biomassa úmida a toxicidade aumentou com o aumento das concentrações-teste no substrato SA (Tabelas 2-5), mas não teve relação com este aumento, *p*-valor não significativo (Tabela S2), e, com efeito, mais tóxico por apresentar valores inferiores aos da CE50 (Tabela S1), em PVA não houve esta diferença. No substrato PVA houve aumento da biomassa para La e Sm nas duas primeiras concentrações, com um provável efeito de hormesis, não observado para Nd, que decresceu com o aumento das concentrações-teste.

Efeito de hormesis foi observado em estudo com exposição a La em plantas de arroz (*Oryza sativa*), realizado por Liu e colaboradores (2013), e soja (*Glycine max*), por Oliveira e colaboradores (2015), onde foi observado maior crescimento de raízes nas concentrações baixas (0,05 e 0,1 mmol.L⁻¹ e 5 mmol.L⁻¹, respectivamente), e inibição em concentrações altas (1,0 e 1,5 mmol.L⁻¹ e 20 mmol L⁻¹, respectivamente), e com exposição a Ce em plantas de feijão de corda (*Vigna unguiculata*) realizado por Shyam e Aery (2012), onde em altas concentrações (89,206–446,030 µmol.L⁻¹) foi observado diminuição do conteúdo de clorofila e aumento de prolina e da atividade da polifenol oxidase.

A porcentagem de inibição da germinação (%IG) aumentou nas concentrações-teste mais altas, com maior número de sementes não germinadas (Tabelas 2-5). A utilização da categorização dos índices de porcentagem de inibição da germinação em três classes de toxicidade, NT – não tóxica, MT – moderadamente tóxica e FT – fortemente tóxica, foram encontradas em apenas dois artigos, Chamorro e colaboradores (2017) e Villamar e colaboradores (2014), porém os autores não as utilizaram nas análises de seus resultados, apenas os valores de inibição da germinação. Neste estudo as categorias foram utilizadas como indicação das concentrações-teste que

demonstraram sinais iniciais de toxicidade, podendo ser um alerta para a antecipação de eventos mais severos, a semelhança dos estabelecidos no CONAMA 420 como valores de prevenção (CONAMA, 2009), baseados em ensaios de fitotoxicidade ou em avaliação de risco ecológico. Em ambos os substratos, nos elementos individualmente mais tóxicos foram as concentrações-teste de 150 e 200 mg.kg⁻¹ e nas misturas, as concentração-teste de 100 mg.kg⁻¹.

A resolução CONAMA 420, que dispõe dos valores orientadores de qualidade do solo (CONAMA, 2009), divide os valores orientadores em três categorias: Valor de Referência de Qualidade - VRQ, qualidade natural do solo, determinado em análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos; Valor de Prevenção - VP, concentração de valor limite da substância no solo, capaz de sustentar as suas funções principais, baseado em ensaios de fitotoxicidade ou em avaliação de risco ecológico; Valor de Investigação - VI: concentração limite da substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, baseado em avaliação de risco à saúde humana.

Os resultados obtidos com os ETR individualmente também foram encontrados nas misturas estudadas, inibição da germinação nas concentrações-teste maiores (*p*-valor significativo) e variação da biomassa úmida relacionada ao substrato testado (apenas em PVA, com *p*-valor significativo nas três proporções da mistura binária Nd + La e todas as ternárias). Nos dois substratos, em germinação e na mistura binária com Sm + La, La em dobro (1:2) parece aumentar a toxicidade da proporção em relação às outras duas proporções. Em SA, em germinação e na mistura binária Sm + Nd, Nd em dobro (1:2) parece atenuar a toxicidade da proporção, e na mesma mistura, mas em biomassa úmida, Sm em dobro (2:1) parece aumentar a toxicidade da proporção.

Em SA, em biomassa úmida, na mistura binária Nd + La 1:2, La em dobro parece atenuar a toxicidade da proporção em relação às outras duas proporções. Em SA, em germinação, as misturas ternárias com dois elementos em dobro na proporção são mais tóxicas que as demais. Em SA todas as misturas e proporções foram aditivas, enquanto que em PVA, 56% foram aditivas (9) e 44% sinérgicas (7). Nas misturas ternárias as proporções com interações sinérgicas foram onde os elementos estavam unitários e dois em dobro e com CE50 menos tóxicas que em SA.

A compreensão do tipo de resposta biológica induzida pelos ETR, individualmente ou em misturas, é pouco conhecida (GONG *et al.* 2019; WARNE *et al.*, 2003). Os efeitos observados de toxicidade podem resultar de diferentes fatores em

função de interações no(s) sítio(os) de ligação na membrana plasmática, principalmente com Ca^{2+} e Mg^{2+} , de inibição de algumas enzimas e proteínas, de processos fisiológicos (absorção, translocação, distribuição e desintoxicação) e de interações químicas com os constituintes do meio, afetando a especiação química (íons livres e/ou complexos com ligantes) e a biodisponibilidade (GONG *et al.*, 2019; GONZALEZ *et al.*, 2014; ROMERO-FREIRE *et al.*, 2018, SPURGEON *et al.*, 2010, THOMAS *et al.*, 2014).

5. CONCLUSÃO

A ordem de toxicidade dos ETR estudados parece ser determinada pelos substratos utilizados. Em SA e PVA La foi o mais tóxico na biomassa e germinação, respectivamente, enquanto Nd foi o mais tóxico em SA na germinação e em PVA na biomassa. Samário se manteve em posição intermediária em ambos os substratos.

Uma maior toxicidade no meio artificial (SA), devido a um maior potencial de disponibilidade do contaminante para as plântulas, foi alcançada no parâmetro biomassa úmida (CI50), que se mostrou mais sensível que germinação (CE50). Embora o parâmetro germinação na literatura não apresente efeito de toxicidade, em nosso estudo foi observado efeito de toxicidade nas maiores concentrações-teste em relação ao controle nos dois substratos utilizados. A CE50 em SA foi menos tóxica do que no solo natural (PVA), exceto na mistura binária Sm + Nd nas três proporções em PVA onde foram menos tóxicas. Mais estudos devem ser realizados para identificar as possíveis razões para esse resultado.

A categorização dos índices de inibição da germinação pode ser utilizada como um alerta para a antecipação de eventos mais severos, a semelhança dos valores orientadores de prevenção do CONAMA 420, para os tomadores de decisão quanto às concentrações-teste onde se inicia a toxicidade.

6. REFERENCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994. 212 p.
- ALTENBURGER, R., WALTER, H., GROTE, M. **What contributes to the combined effect of a complex mixture?** Environmental Science & Technology, v. 38, p. 6353-6362. 2004.

- ALTENBURGER, R., BACKHAUS, T., BOEDEKER, W., FAUST, M. SCHOLZE, M. **Simplifying complexity: mixture toxicity assessment in the last 20 years.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 32, n. 8, pp. 1685–1687. 2013.
- ANDERSEN, C.P., KING, G., PLOCHER, M., STORM, M., POKHREL, L.R., JOHNSON, M.G., RYGIIEWICZ, P.T. **Germination and early development of ten plant species exposed to titanium dioxide and cerium oxide nanoparticles.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 35, n. 9, p. 2223-2229. 2016.
- ANDRADE, R. H. P. **Terras raras.** In: T. M. Lima, C. A. R. Neves (Coord.). Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral, v. 34. Brasília: DNPM, 2014. 141 p.
- ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY). **Guidance manual for the assessment of joint toxic action of chemical mixtures.** US Department of Health and Human Services. Public Health Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology. 2004. 107 p.
- BABULA, P., ADAM, V., OPATRILOVA, R., ZEHNALÉK, J., HAVEL, L., KIZEK, R. **Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review.** Environmental Chemistry Letters, v. 6, p.189–213, 2008. DOI 10.1007/s10311-008-0159-9
- BARBIERI, A.P.P., ESPÍNDOLA, M.C.G., MENEZES, N.L., HENRIQUE, D.F.S. **Tratamento de sementes de alface com soluções aquosas de cério e lantânio.** Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v. 43, n. 1, p. 104-109, 2013.
- BLINOVA, I., LUKJANOVA, A., MUNA, M., VIJA, H., KAHRU, A. **Evaluation of the potential hazard of lanthanides to freshwater microcrustaceans.** Science of the Total Environment, v. 642, p. 1100–1107. 2018.
- BRIOSCHI, L., STEINMANN, M., LUCOT, E., PIERRET, M. C., STILLE, P., PRUNIER, J., BADOT, P. M. **Transfer of rare earth elements (ETR) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic ETR.** Plant Soil, v. 63, p. 366:143, 2013.
- CALABRESE, E.J.C., MATTSON, M. **How does hormesis impact biology, toxicology, and medicine?** Natural Partner Journals. Aging and Mechanisms of Disease, v. 3, n.13, p. 1-8. 2017.

CARPENTER, D., BOUTIN, C., ALLISON, J.E., PARSONS, J.L., ELLIS, D.M. **Uptake and effects of six rare earth elements (ETR) on selected native and crop species growing in contaminated soils.** PLoS ONE, v. 10, p. 1–21. 2015.

CHAMORRO, S.; BARATA, C.; PIÑA, B.; CASADO, M.; SCHWARZ, A.; SÁEZ, K.; VIDAL, G. **Toxicological analysis of acid mine drainage by water quality and land use bioassays.** Mine Water and the Environment, v 37, p. 88 – 97. 2017.

CHENG, J., DING, C., LI, X., ZHANG, T., WANG, X. **Rare earth element transfer from soil to navel orange pulp (*Citrus sinensis* Osbeck cv, Newhall) and the effects on internal fruit quality.** PLoS ONE 10(3): e0120618, 2015.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - Ministério do Meio Ambiente, 2009. **Resolução 420 de 28 de DEZEMBRO de 2009.** 16 p.

CUI, D., ZHANG, P., MA, Y., HE, X., LI, Y., ZHANG, J., ZHAO, Y., ZHANG, Z. **Effect of cerium oxide nanoparticles on asparagus lettuce cultured in an agar medium.** Environmental Science: Nano, v. 1, n. 5, p. 459-465. 2014.

EGLER, S.G., NIEMEYER, J.C., CORREIA, F.V., SAGGIORO, E.M. **Effects of rare earth elements (ETR) on terrestrial organisms: Current status and future directions.** Ecotoxicology. <https://doi.org/10.1007/s10646-022-02542-6>.

EL-RAMADY, H.R. **Ecotoxicology of rare earth elements: I. Effects on soils and plants.** In: El-Ramady, H.R. (eds), Ecotoxicology of rare earth elements. Ecotoxicology of rare earth elements within soil and plant environments. p. 1-43. VDM Verlag Dr. Müller, Lexington. 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/215596160>. Acesso:24 abril 2022.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solo.** P.C. Teixeira, G.K. Donagemma, A. Fontana, W.G. Teixeira (ed. tecn). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, RJ, 2017. 574p.

ENVIRONMENT CANADA – **Biological test methods. Test for measuring emergence and growth of terrestrial plants exposed to contaminants in soils.** Environmental Protection Series, EPS 1/RM/45. Ottawa, Ontario, 2005b, 159 p

GONG, B., HE, E., QIU, H., LI, J., JI, J., ZHAO, L., CAO, X. **Phytotoxicity of individual and binary mixtures of rare earth elements (Y, La, and Ce) in relation to**

bioavailability. Environmental Pollution, v. 246, p. 114-121. 2019.

GONZÁLEZ, V., VIGNATI, D.A.L., LEYVAL, C., GIAMBERINI, L. **Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: are they a uniform group beyond chemistry?** Environmental International. v. 71, p. 148-157, 2014.

GONZÁLEZ, V.; VIGNATI, D. A.L.; PONS, M. N.; MONTARGES-PELLETIER, E.; BOJIC, C.; GIAMBERINI, L. **Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure environmental risk for aquatic organisms.** Environmental Pollution v. 199, p. 139-147, 2015.

GWENZI, W., MANGORI, L., DANHA, C., CHAUKURA, N., DUNJANA, N., SANGANYADO, E. **Sources, behaviour, and environmental and human health risks of hightechnology rare earth elements as emerging contaminants.** The Science and Total Environment, v. 636, p. 299–313. 2018.

GYURICZA, V., FODOR, F., SZIGETI, Z. **Phytotoxic effects of heavy metal contaminated soil reveal limitations of extract-based ecotoxicological tests.** Water Air Soil Pollution, v. 210, n. 1-4, p. 113–122. 2010.

HE, Y. W., LOH, C. S. **Cerium and lanthanum promote floral initiation and reproductive growth of *Ambidopaia thaliana*.** Plant Science, v. 159, p.117-124. 2000.

HERRMANN, H., NOLDE, J., BERGER, S., HEISE, S. **Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria.** Ecotoxicology and Environmental Safety. v.1 24, p. 213–238. 2016.

HU, G., LIN, C., YANG, Q., YAN, Y., HUANG, H., YU, R., CUI, J., YAN, Y. **Distribution and source appointment of rare earth elements in offshore sediments of Western Xiamen Bay, Southeast China.** Journal of Geochemical Exploration, v. 201, p. 31–39. 2019.

HU, X., DING, Z. H., CHEN, Y., WANG, X., DAI, L. **Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the grown of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings.** Chemosphere, v. 48, p. 621 – 629. 2002.

HU, Z., HANEKLAUS, S., SPAROVEK, G., SCHNUG, E. **Rare earth elements in soils.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 37, p.1381–1420. 2006.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Soil quality— determination of the effects of pollutants on soil flora—Screening test for**

emergence of lettuce seedlings (*Lactuca sativa* L.). ISO 17126, 2005, 13p.

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.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants.** CRC Press, Boca Raton. 2011. 534 p.

KULAKSIZ, S., BAU, M. **Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers.** Earth and Planetary Science Letters, v. 362, p. 43–50. 2013.

LIANG, T., LI, K., WANG, L. **State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China.** Environmental Monitoring and Assessment, v. 186, p. 1499–1513, 2014.

LIU, D., WANG, X., ZHANG, X., GAO, Z. **Effects of lanthanum on growth and accumulation in roots of rice seedlings.** Plant Soil Environment, v. 59, n. 5, p. 196-200. 2013.

MA, Y., KUANG, L., HE, X., BAI, W., DING, Y., ZHANG, Z., ZHAO, Y., CHAI, Z. **Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants.** Chemosphere, v. 78, p. 273-279. 2010.

MA, Y., YAO, Y., YANG, J., HE, X., DING, Y., ZHANG, P., ZHANG, J., WANG, G., XIE, C., LUO, W., ZHANG, J., ZHENG, L., CHAI, Z., ZHAO, Y., ZHANG, Z. **Trophic transfer and transformation of CeO₂ nanoparticles along a terrestrial food chain: influence of exposure routes.** Environmental Science & Technology, v. 52, n. 14, p. 7921-7927. 2018.

MARTINS, T.S., ISOLANI, P.C. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas.** Química Nova, v. 28, n. 1, p. 111-117. 2005.

MCLELLAN, B.C., CORDER, G.D., ALI, S.H. **Sustainability of rare earths—an overview of the state of knowledge.** Minerals, v. 3, p. 304-317. 2013.

MOREIRA CG, CARVALHO TS, OLIVEIRA C, ABREU LB, CASTRO ACS, RIBEIRO PG, BISPO FH A, BOUTIN C, GUILHERME LRG (2019) **Ecological risk assessment of cerium for tropical agroecosystems.** Chemosphere, v. 221, p. 124–131. 2019.

NYS, C., VERSIEREN, L., CORDERY, K.I., BLUST, R., SMOLDERS, E., DE SCHAMPHELAERE, K.A.C. **Systematic evaluation of chronic metal-mixture toxicity to the REE species and implications for risk assessment.** *Environmental Science & Technology*, v. 51, p. 4615-4623. 2017.

OECD (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT). **Guidelines for the testing of chemicals. Terrestrial plant test: Seedling emergence and seedling growth test.** OECD no. 208. 2006. 21p.

OLIVEIRA, C., RAMOS, S.J., SIQUEIRA, J.O., FAQUIN, V., CASTRO, E.M., AMARAL, D.C., TECHIO, V.H., COELHO, L.C., SILVA, P.H.P., SCHNUG, E., GUILHERME, L.R.G. **Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 122, p. 136–144. 2015.

PAGANO, G., GUIDA, M., TOMMASI, F., ORAL, R. **Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 115, p. 40–48. 2015.

PANG, X., LI, D., PENG, A. **Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil.** *Environmental Science & Pollution Research*, v. 9, n. 2, p. 143 – 148. 2001.

PANOUILLÈRES, M., BOILLOT, C., PERRODIN, Y. **Study of the combined effects of a peracetic acid-based disinfectant and surfactants contained in hospital effluents on *Daphnia magna*.** *Ecotoxicology*, v. 16, p. 327–340. 2007.

PEIJNENBURG W, BAERSELMAN R, DE GROOT AC, JAGER T, LEENDERS D, POSTHUMA L, VAN VEEN RPM. **Quantification of metal bioavailability for lettuce (*Lactuca sativa* L.) in field soils.** *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 39, p.420–430. 2000.

ROMERO-FREIRE, A., MINGUEZ, L., PELLETIER, M., CAYER, A., CAILLET, C, DEVINA, S., GROSS, E.M., GUÉROLD, F., PAIN-DEVIN, S., VIGNATI, D.A.L., GIAMBERINI, L. **Assessment of baseline ecotoxicity of sediments from a prospective mining area enriched in light rare earth elements.** *Science of the Total Environment*, v. 612 p. 831–839. 2018.

SHYAM, R., AERY, N.C. **Effect of cerium on growth, dry matter production,**

biochemical constituents and enzymatic activities of cowpea plants [*Vigna unguiculata* (L.) Walp.]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition 12:1–14. 2012.

SILVA, Y. J. A. B., NASCIMENTO, C. W. A., SILVA, Y. J. A. B., BIONDI, C. M., SILVA, C. M. C. A. C. **Rare earth element concentrations in brazilian benchmark soils**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 40, p. 1–13. 2016.

SIMÕES, M.S., MADAIL, R.H., BARBOSA, S., NOGUEIRA, M.D.L. **Padronização de bioensaios para detecção de compostos alelopáticos e toxicantes ambientais utilizando alface**. Revista Biotemas, v. 26, p. 29–36. 2013.

SPURGEON, D.J., JONES, O.A.H., DORNE, J.-L.C.M., SVENDSEN, C., SWAIN, S., STÜRZENBAUM, S.R. **Systems toxicology approaches for understanding the joint effects of environmental chemical mixtures**. Science of the Total Environment, v. 408, p. 3725–3734. 2010.

TAKEHARA, L., SHINTAKU, I., RABELO, D.M., SILVEIRA, F.V. **Avaliação do potencial de Terras Raras no Brasil**. L. Takehara (org.), Brasília: CPRM, 2015. 218 p.

THOMAS, P. J.; CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E. **Rare earth elements (ETR): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species**. Chemosphere. v. 96, p. 57 – 66. 2014.

TORRES, P.B., NOVAES, P., PIRES, J.S., CHOW, F., SANTOS, D.Y.A.C. **Protocolo para avaliação dos efeitos de extratos vegetais sobre a germinação e crescimento inicial de alface em microplacas de seis poços**. São Paulo: Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 2018, 9 p. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Priscila_Torres2/publication/325771098_Protocolo_para_avaliacao_dos_efeitos_de_extratos_vegetais_sobre_a_germinacao_e_crescimento_inicial_de_alface_em_microplacas_de_seis_pocos/links/5b230d4f458515270fcf5d90/Protocolo-para-avaliacao-dos-efeitos-de-extratos-vegetais-sobre-a-germinacao-e-crescimento-inicial-de-alface-em-microplacas-de-seis-pocos.pdf. Acesso em: 27 jan. 2021.

TYLER, G. **Rare earth elements in soil and plant systems — a review**. Plant and Soil, v. 267, n. 1–2, p. 191–206. 2004.

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.

VERSIEREN, L., EVERS, S., DE SCHAMPHELAERE, K., BLUST, R., SMOLDERS, E. 2016. **Mixture toxicity and interactions of copper, nickel, cadmium, and zinc to barley at low effect levels: something from nothing?** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 35, p. 2483-2492. 2016.

VERSIEREN, L., EVERS, S., ABDELGAWAD, H., ASARD, H., SMOLDERS, E. **Mixture toxicity of copper, cadmium, and zinc to barley seedlings is not explained by antioxidant and oxidative stress biomarkers.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 36, p. 220-230. 2017.

VILLAMAR, A., SILVA, J., BAY-SCHMITH, E., VIDAL, G. **Toxicity identification evaluation of anaerobically treated swine slurry: a comparison between *Daphnia magna* and *Raphanus sativus*.** Journal of Environmental Science & Health, Part B -- Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes, v. 49, n. 11, p. 880–888. 2014.

WAHID, P. A., VALIATHAN, M. S., KAMALAM, N. V., EAPEN, J. T., VIJAYALAKSHMI, S., PRABHU, R. K. AND MAHALINGAM, T. R. **Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and root competition for these elements between the palm and *Calotropis gigantea*.** Journal of Plant Nutrition, v. 23, p. 329-338. 2000.

WANG, C., HE, M., SHI, W., WONG, J., CHENG, T., WANG, X., HU, L., CHEN, F. **Toxicological effects involved in risk assessment of rare earth lanthanum on roots of *Vicia faba* L. seedlings.** Journal of Environmental Science, v. 23, p. 1721–1728. 2011

WARNE, M. S. J., HEEMSBERGEN, D., STEVENS, D., MCLAUGHLIN, M., COZENS, G., WHATMUFF, M.B, ROOS, K., BARRY, G., BELL, M., NASH, D., PRITCHARD, D., PENNEY, N. **Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 27, n. 4, p. 786–792. 2008.

WEN, B., SHAN, X.-q., LIN, J.-m., TANG, G.-g., BAI, N.-b., YUAN, D.-a. **Desorption kinetics of yttrium, lanthanum, and cerium from soils.** Soil Science Society of America Journal, v. 66, p. 1198-1206. 2002.

XIE, Z. B., ZHU, J. G., CHU, H. Y., ZHANG, Y. L., ZENG, Q., MA, H. L., CAO, Z. H.

Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake, and distribution. Journal of Plant Nutrition, v. 25, n. 10, p. 2315-2331. 2002

ZHANG, D-Y, SHEN, X-Y, RUAN, Q., XU, X-L., YANG, S-P., LU, Y., XU, H-Y., HAO, F-L. **Effects of subchronic samarium exposure on the histopathological structure and apoptosis regulation in mouse testis.** Environmental Toxicology and Pharmacology, v. 37, p. 505–512. 2014.

ZHANG, P., MA, Y., ZHANG, Z., HE, X., LI, Y., ZHANG, J., ZHENG, L., ZHAO, Y. **Species-specific toxicity of ceria nanoparticles to *Lactuca* plants.** Nanotoxicology, v. 9, n. 1, p. 1-8. 2015.

ZHAO, X., LIU, Y., JIAO, C., DAI, W., SONG, Z., LI, T., HE, X., YANG, F., ZHANG, Z., MA, Y. **Effects of surface modification on toxicity of CeO₂ nanoparticles to lettuce.** NanoImpact, v. 24, 100364. 2021.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A comparação da sensibilidade aos lantanídeos testados, lantânio, neodímio e samário, dos dois organismos-teste utilizados, o microcrustáceo *Daphnia similis* e a eucotiledonea *Lactuca sativa*, não tem sentido biológico devido às diferenças inerentes de biologia, ecologia e de pertencimento em cadeias tróficas nos dois ecossistemas, aquático e terrestre, entre eles. Além disso, já foi observado que resultados de toxicidade são determinados pelas interações entre fatores físico-químicos presentes, diferenças entre as espécies, e concentração, número e tipo de contaminantes.

Nossos objetivos foram alcançados:

1 - foram obtidas as concentrações tóxicas ou não para os dois organismos-teste estudados e estavam relacionadas com os meios e substratos testados:

D. similis: lantânio (La) foi o mais tóxico no meio MS (Metal Solution), enquanto em MSq (MS sem quelantes EDTA e cianocobalamina), neodímio (Nd) foi o mais tóxico. Samário (Sm) se manteve em posição intermediária em ambos os meios. Nas misturas binárias as proporções mais tóxicas foram similares nos dois meios, em Sm + La, 1:1 \approx 2:1 > 1:2, em Sm + Nd e Nd + La, 1:1 > 1:2 \approx 2:1.

L. sativa: em substrato artificial (SA) e substrato natural (argissolo vermelho amarelo - PVA) lantânio (La) foi o mais tóxico na biomassa e germinação, respectivamente, enquanto neodímio (Nd) foi o mais tóxico em SA na germinação e em PVA na biomassa. Samário (Sm) se manteve em posição intermediária em ambos os substratos. Nas misturas binárias em germinação as proporções mais tóxicas foram 1:1 em Sm + Nd em SA, 1:2 em Sm + La em SA e PVA, e 2:1 em Nd + La em PVA. Em biomassa úmida a mais tóxica foi 2:1 em Sm + Nd em SA.

2 - o parâmetro mais sensível: foi obtido nos ensaios com *L. sativa*, onde o parâmetro biomassa úmida (CI50) foi mais tóxico que germinação (CE50) em SA

3 - o meio de ensaio: a influência da presença de complexos inorgânicos e orgânicos, facilmente formados pelos ETR, de cátions e de íons livres, potencialmente competidores por sítios de ligação nas membranas celulares, foram testados pela utilização de dois tipos diferentes de meios de diluição, MS e MSq sem quelantes, e substratos artificial inerte e natural.

D. similis: o meio sem quelante foi o mais tóxico nos ensaios individuais e nas misturas

binárias Sm + La e Sm + Nd, indicando seu uso nestes ensaios

L. satuca: no substrato artificial inerte o parâmetro mais sensível foi a biomassa úmida (CI50) com valores menores que os da CE50, com maior disponibilidade dos ETR para as sementes; no substrato natural, PVA, não houve diferença significativa entre os dois parâmetros, a presença de cátions e matéria orgânica diminuíram a disponibilidade dos ETR para as sementes, além de fornecer nutrientes.

4 - as interações que melhor evidenciem os efeitos tóxicos dos ETR, individualmente e em misturas, aos organismos testados: a maioria das interações foram aditivas, seguidas de sinérgicas e antagônicas.

Algumas interações puderam ser associadas às proporções dos elementos nas misturas:

D. similis: nas antagônicas a toxicidade de La nas misturas binárias em meio MS parece ter sido inibida por Sm e Nd em dobro. Em meio MSq a interação sinérgica nas misturas ternárias Sm e La parecem ter suas toxicidades potencializadas. Nas misturas binárias sinérgicas a toxicidade de Nd e La quando em dobro parece ser potencializada.

L. satuca: nas sinérgicas nas misturas ternárias em PVA dois elementos em dobro parecem potencializar a toxicidade.

5 - contribuir para o conhecimento de valores orientadores para a legislação: a categorização dos índices de inibição da germinação pode ser utilizada como um alerta para a antecipação de eventos mais severos, a semelhança dos valores orientadores de prevenção do CONAMA 420.

PERPECTIVAS FUTURAS E DIFICULDADES

Devido a pandemia alguns experimentos iniciados com microalgas e oligoquetas que compunham os organismos-teste no projeto apresentado na qualificação não puderam ser realizados ou completados como apresentado. Portanto, a aontinuidade dos ensaios com oligoquetas para toxicidade aguda, crônica, evitamento, biomarcadores e citotoxicidade devem ser terminados.

Para estudos futuros aspectos como biodisponibilidade dos ETR nos meios de ensaios, avaliando a formação de complexos inorgânicos e orgânicos que podem interferir nos resultados devem ser desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

- ABDELNOUR, S.A.; ABD EL-HACK, M. E.; KHAFAGA, A. F.; NORELDIN, A.E.; ARIF, M.; CHAUDHRY, M. T.; LOSACCO, C.; ABDEEN, A.; ABDEL-DAIM, M. M. **Impacts of rare earth elements on animal health and production: highlights of cerium and lanthanum.** Science of the Total Environment, v. 672, p. 1021–1032. 2019.
- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras.** Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994. 212 p.
- ADITYA, A. **Rare earth elements effect of on growth and ascorbate metabolism during wheat (*Triticum aestivum*) germination.** Global Journal of Wood Science, Forestry and Wildlife, v. 4, n. 1, p. 118-125. 2016.
- AGATHOKLEOUS, E.; KITAO, M.; CALABRESE, E. J. **The rare earth element (REE) lanthanum (La) induces hormesis in plants.** Environmental Pollution, v. 238, p. 1044-1047. 2018.
- ANDERSEN, C.P., KING, G., PLOCHER, M., STORM, M., POKHREL, L.R., JOHNSON, M.G., RYGIIEWICZ, P.T. **Germination and early plant development of ten plant species exposed to titanium dioxide and cerium oxide nanoparticles,** Environmental Toxicology and Chemistry, v, 35, n, 9, p, 2223–2229, 2016.
- ANDRADE, R. H. P. Terras raras. In: T. M. Lima, C. A. R. Neves (Coord.). Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral**, v. 34. Brasília: DNPM, 2014. 141 p.
- ARAGÃO, M.A., ARAÚJO, R.P.A. **Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos.** In: Zagatto, P.A. e Bertolleti, E. (eds.), p. 117-152. Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2008. 486 p.
- BARRY, M. J.; MEEHAN, B. J. **The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*.** Chemosphere v.41, p. 1669-1674, 2000.
- BAU, M., DULSKI, P. **Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters.** Earth and Planetary Science Letters, v. 143, p. 245–255. 1996.
- BERNSTEIN, E.J., SCHMIDT-LAUBER, C., KAY, J. **Nephrogenic systemic fibrosis: A systemic fibrosing disease resulting from gadolinium exposure.** Best Practice & Research Clinical Rheumatology, v. 26, n. 4, p. 489–503. 2012.

BINNEMANS, K., JONES, P.T., BLANPAIN, B., VAN GERVEN, T., YANG, Y., WALTON, A., BUCHERT, M. **Recycling of rare earths: a critical review**. Journal of Cleaner Production v.51, p. 1–22. 2013.

BLINOVA, I., LUKJANOVA, A., MUNA, M., VIJA, H., KAHRU, A. **Evaluation of the potential hazard of lanthanides to freshwater microcrustaceans**. Science of the Total Environment, v. 642, p. 1100–1107. 2018.

BRIOSCHI, L., STEINMANN, M., LUCOT, E., PIERRET, M. C., STILLE, P., PRUNIER, J., BADOT, P. M. **Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE**. Plant Soil, v. 63, p. 366:143, 2013.

BROWN, P.H., RATHJEN, A.H., GRAHAM, R.D., TRIBE, D.E. **Rare earths elements in biological systems**. In: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (eds). Handbook on the physics and chemistry of rare earths. v. 13, chapter 92, p. 423-452. Elsevier Science Publ B.V. 1990.

BUYS, B. D. **Terras-raras: uma oportunidade imperdível?** Ciência e Cultura, São Paulo, v. 02 jan, p. 8-9. 2012.

CHENG, J., DING, C., LI, X., ZHANG, T., WANG, X. **Rare earth element transfer from soil to navel orange pulp (*Citrus sinensis* Osbeck cv, Newhall) and the effects on internal fruit quality**, PLoS ONE 10(3): e0120618, 2015.

CLEMENTINO, A.F.G.O., EGLER, S.G., ROLDÃO, T.M. **Avaliação dos efeitos tóxicos em organismos terrestres expostos a soluções de dois elementos do grupo dos lantanídeos**. In: XXVII Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Série Jornadas de Iniciação Científica, CETEM. Rio de Janeiro. 2019, 5 p.

COBELO-GARCÍA, A., FILELLA, M., CROOT, P., FRAZZOLI, C., DU LAING, G., OSPINA-ALVAREZ, N., RAUCH, S., SALAUN, P., SCHÄFER, J., ZIMMERMANN, S. **COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats**. Environmental Science and Pollution Research, v. 22, p. 15188–15194. 2015.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - Ministério do Meio Ambiente, 2005. **Resolução 357 de 29 de abril de 2005**. 23 p.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - Ministério do Meio Ambiente, 2005. **Resolução 420 de 28 de dezembro de 2009**. 16 p.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - Ministério do Meio Ambiente, 2011. **Resolução 430 de 13 de maio de 2011**. 8 p.

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.

CROMMENTUIJN, T., SIJM, D., BRUIJN, J., VAN LEEUWEN, K., VAN DE PLASSCHE, E. **Maximum permissible and negligible concentrations for some organic substances and pesticides**. Journal of Environmental Management, v. 58, p. 297–312. 2000.

DAS, T., SHARMA, A., TALUKDER, G. **Effects of lanthanum in cellular systems**. Biological Trace Element Research, v. 18, p. 201-228. 1988.

DING, S., LIANG, T., ZHANG, C., YAN, J., ZHANG, Z. **Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation**. Journal of Experimental Botany, v. 56, n. 420, p. 2765–2775, 2005.

DOMINGUES, D.F., BERTOLETTI, E. **Seleção, manutenção e cultivo de organismos aquáticos**. In: Zagatto, P.A. e Bertolotti, E. (Eds.). Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações. p. 153-184. Editora RiMA, São Carlos, SP. 2008. 486 p.

EL-RAMADY, H.R. **Ecotoxicology of rare earth elements: I. Effects on soils and plants**. In: El-Ramady, H.R. (eds), Ecotoxicology of rare earth elements. Ecotoxicology of rare earth elements within soil and plant environments. p. 1-43. VDM Verlag Dr. Müller, Lexington. 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/215596160>.

EU – EUROPEAN UNION - **Toxicity and assessment of chemical mixtures**. 2014. Scientific Committees. SCHER n. 155. Disponível em: https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_15_5.pdf. Acesso em: 14 abr. 2020.

FENG, L., XIAO, H., HE, X., LI, Z., LI, F., LIU, N., ZHAO, Y., HUANG, Y., ZHANG, Z., CHAI, Z. **Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum**.

Toxicology Letters, v. 165, p. 112–120. 2006.

FREITAS, R., COSTA, S., CARDOSO, C.E.D., MORAIS, T., MOLEIRO, P., MATIAS, A.C., PEREIRA, A.F., MACHADO, J., CORREIA, B., PINHEIRO, D., RODRIGUES, A., COLÓNIA, J., SOARES, A.M.V.M., PEREIRA, E. **Toxicological effects of the rare earth element neodymium in *Mytilus galloprovincialis***. Chemosphere, v. 244, 125457. 2020.

GIESE, E.C., JORDÃO. C.S. **Biosorption of lanthanum and samarium by chemically modified *Bacillus subtilis* free cells**. Applied Water Science, v. 9, n.182, p.1-8. 2019.

GONG, B., QIU, H., ROMERO-FREIRE, A., VAN GESTEL, C.A.M., HE, E. **Incorporation of chemical and toxicological availability into metal mixture toxicity modeling: State of the art and future perspectives**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 52, n.10, p. 1730-1772. 2022.

GONZÁLEZ, V., VIGNATI, D.A.L., LEYVAL, C., GIAMBERINI, L. **Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: are they a uniform group beyond chemistry?** Environmental International. v. 71, p. 148-157, 2014.

GONZÁLEZ, V.; VIGNATI, D. A.L.; PONS, M. N.; MONTARGES-PELLETIER, E.; BOJIC, C.; GIAMBERINI, L. **Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure environmental risk for aquatic organisms**. Environmental Pollution, v. 199, p. 139-147, 2015.

GUO, J.D., JIE, Y., SHUO, Z., JIN, Y.D. **A survey of 16 rare earth elements in the major foods in China**. Biomedical and Environmental Science v. 25, n. 3, p. 267-271. 2012.

GUTFLEISCH, O., WILLARD, M.A., BRÜCK, E., CHEN, C.H., SANKAR, S.G., LIU, J.P. **Magnetic materials and devices for the 21 st century: stronger, lighter, and more energy efficient**. Advanced Materials, v. 23, p. 821-842. 2011.

GYURICZA, V., FODOR, F., SZIGETI, Z. **Phytotoxic effects of heavy metal contaminated soil reveal limitations of extract-based ecotoxicological tests**. Water Air Soil Pollution, v. 210, p. 113–122. 2010.

HANANA, H., TURCOTTE, P., DUBÉ, M., GAGNON, C., GAGNÉ, F. **Response of the freshwater mussel, *Dreissena polymorpha* to sub-lethal concentrations of sa-**

marium and yttrium after chronic exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 165, p. 662–670. 2018.

HE, M. L., RAMBECK, W, A. **Rare earth elements-a new generation of growth promoters for pigs ?** *Archiv Für Tierernaehrung*, v, 53, n, 4, p, 323–334, 2000.

HE, Y. W., LOH, C. S. **Cerium and lanthanum promote floral initiation and reproductive growth of *Ambidopaia thaliana*.** *Plant Science*, v. 159, p.117-124. 2000.

HERRMANN, H., NOLDE, J., BERGER, S., HEISE, S. **Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.124,p. 213–238. 2016.

HU, X., DING, Z. H., CHEN, Y., WANG, X., DAI, L. **Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the grown of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings.** *Chemosphere*, v. 48, p. 621 – 629. 2002.

HURST, C. **China’s rare earth elements industry: what can the west learn?;** DTIC Document; Institute for the Analysis of Global Security: Washington, DC, USA, 2010. 42 p.

JONES, P. T., VAN GERVEN, T., VAN ACKER, K., GEYSEN, D., BINNEMANS, K., FRANSAER, J., BLANPAIN, B., MISHRA, B., APELIAN, D. (2011). **CR3: Cornerstone to the sustainable inorganic materials management (SIM2) research program at K.U.Leuven.** *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, v. 63, n. 12, p. 14–15. 2011.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants.** CRC Press, Boca Raton. 2011. 534 p.

KHAN, A.M., BAKAR, N.K.A., BAKAR, A.F.A., ASHRAF, M.A. **Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 29, p. 22764-22789. 2016.

KULAKSIZ, S., BAU, M. **Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers.** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 362, p. 43–50. 2013.

LAPIDO-LOUREIRO, F.E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras**

raras. R.L.C. dos Santos (Ed.). Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013, 216 p.

LI, J., HONG, M., YIN, X., LIU, J. **Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community**. *Journal of Rare Earths*, v. 28, n. 6, p. 957-964, 2010.

LI, J., VERWEIJ, R.A., VAN GESTEL, C.A.M. **Lanthanum toxicity to five different species of soil invertebrates in relation to availability in soil**. *Chemosphere*, v. 193, p. 412-420. 2018.

LIANG, T., LI, K., WANG, L. **State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China**, *Environmental Monitoring and Assessment*, v.186, p, 1499–1513, 2014.

LINGOTT, J., LINDNER, U., TELGMANN, L., ESTEBAN-FERNÁNDEZ, D., JAKUBOWSKI, N., PANNE, U. **Gadolinium-uptake by aquatic and terrestrial organisms-distribution determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry**. *Environmental Science Processes & Impacts*, v. 18, 200–207, 2016.

MARTINS, T.S., ISOLANI, P.C. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas**. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 111-117. 2005.

MCLELLAN, B.C., CORDER, G.D., ALI, S.H. **Sustainability of rare earths—an overview of the state of knowledge**. *Minerals*, v. 3, p. 304-317. 2013.

MEHMOOD, M. **Rare earth elements- A review**. *Journal of Ecology & Natural Resources*, v. 2, n. 2, p. 127-132. 2018.

PAGANO, G., ALIBERTI, F., GUIDA, M., ORAL, R., SICILIANO, A., TRIFUOGGI, M., TOMMASI, F. **Rare earth elements in human and animal health: state of art and research priorities**. *Environmental Research*, v.42, p. 215–220. 2015 a.

PAGANO, G., GUIDA, M., TOMMASI, F., ORAL, R. **Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v, 115, p. 40–48. 2015 b.

PANG, X., LI, D., PENG, A. **Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil**. *Environmental Science & Pollution Research*, v. 9, n. 2, p. 143 – 148. 2002.

REID, S., TAM, J., YANG, M., AZIMI, G. **Technospheric mining of rare earth**

elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment. *Scientific Reports*, v. 7, n. 15252. 2017. 9 p.

RIM, K.T., KOO, K.H., PARK, J.S. **Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review**, *Safety and Health at Work*, v. 4, p. 12–26, 2013,

ROCIO, M.A.R., SILVA, M.M., CARVALHO, P.S.L., CARDOSO, J.G.R. **Terras raras: situação atual e perspectivas.** *Biblioteca digital. BNDES Setorial*, v. 35, p. 369-420. 2012. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1527/1/A%20set.35_Terras-raras%20situa%20atual%20e%20perspectivas_P.pdf. Acesso em: 5 de maio 2014.

ROLDÃO, T.M., EGLER, S.G. **Avaliação da toxicidade de dois elementos do grupo dos lantanídeos para organismos aquáticos.** In: VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM. Série Jornada do Programa de Capacitação Institucional. Rio de Janeiro, 2018, p. 5.

SARMA, S.S.S., NANDINI, S. **Review of recent ecotoxicological studies on cladocerans.** *Journal of Environmental Science and Health Part B*, V. 41, P.1417–1430, 2006.

SCHÜLER, D., BUCHERT, M., LIU, I.R., DITTRICH, S., MERZ, C. Study on rare earths and their recycling. **Final report for the greens/EFA group in the European Parliament.** Darmstadt, January 2011. 162 p.

SILVA, Y. J. A. B., NASCIMENTO, C. W. A., SILVA, Y. J. A. B., BIONDI, C. M., SILVA, C. M. C. A. C. **Rare earth element concentrations in brazilian benchmark soils.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 40, p. 1–13. 2016.

SIMÕES, M.S., MADAIL, R.H., BARBOSA, S., NOGUEIRA, M.D.L. **Padronização de bioensaios para detecção de compostos alelopáticos e toxicantes ambientais utilizando alface.** *Revista Biotemas*, v. 26, p. 29–36. 2013.

SNELLER, F.E.C., KALF, D.F., WELTJE, L., VAN WEZEL, A.P. **Maximum permissible concentration and negligible concentrations for rare earth elements (REEs).** National Institute of Public Health and the Environment. RIVM 601501011.

2000. 66 p.

SOUSA FILHO, P.C., SERRA, O.A. **Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas**. Química Nova. v. 37, n. 4, p. 753-760. 2014.

THARUMARAJAH, R.; KOLTUN, P. **Cradle to gate assessment of environmental impact of rare earth metals**. In Proceedings of the 7th Australian Conference on Life Cycle Assessment, Melbourne, Australia, 9–10 March 2011; Australian Life Cycle Assessment Society: Melbourne, Australia, 2011. Disponível em: <https://publications.csiro.au/rpr/download?pid=csiro:EP124364&dsid=DS1>. Acesso em: 21 ago. 2009.

TONG, S-L., ZHU, W. Z., GAO, Z. H., MENG, Y. X., PENG, R. L., LU, G.C. **Distribution characteristics of rare earth elements in children's scalp hair from a rare earths mining area in southern China**. Journal of Environmental Science and Health, Part A, v. 39, p. 2517-2532. 2004.

TORRES, P.B., NOVAES, P., PIRES, J.S., CHOW, F. , SANTOS, D.Y.A.C. **Protocolo para avaliação dos efeitos de extratos vegetais sobre a germinação e crescimento inicial de alface em microplacas de seis poços**. São Paulo: Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 2018, 9 p. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Priscila_Torres2/publication/325771098_Protocolo_para_avaliacao_dos_efeitos_de_extratos_vegetais_sobre_a_germinacao_e_crescimento_inicial_de_alface_em_microplacas_de_seis_pocos/links/5b230d4f458515270fcf5d90/Protocolo-para-avaliacao-dos-efeitos-de-extratos-vegetais-sobre-a-germinacao-e-crescimento-inicial-de-alface-em-microplacas-de-seis-pocos.pdf. Acesso em: 20 set. 2006.

TYLER, G. **Rare earth elements in soil and plant systems — a review**. Plant and Soil, v. 267, n. 1–2, p. 191–206. 2004.

USEPA - Environmental Protection Agency, **Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues**, EPA 600/R-12/572, 2012.

VAN GOSEN, B.S., VERPLANCK, P.L., SEAL III, R.R., LONG, K.R., GAMBOGI, J. Rare-earth elements. In: Schulz, K.J., DeYoung Jr, J.H., Seal III, R.R., Bradley, D.C.(eds.). **Critical mineral resources of the United States — Economic and environmental geology and prospects for future supply**. U.S. Geological Survey

Professional Paper 1802, p. 1–31, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/pp1802O>. Acesso em: 4 out. 2015.

VUKOV, O., SCOTT SMITH, D., MCGEER, J.C. **Acute dysprosium toxicity to *Daphnia pulex* and *Hyalella azteca* and development of the biotic ligand approach.** *Aquatic Toxicology*, v. 170, p. 142–151. 2016.

WAHID, P. A., VALIATHAN, M. S., KAMALAM, N. V., EAPEN, J. T., VIJAYALAKSHMI, S., PRABHU, R. K. AND MAHALINGAM, T. R. **Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and root competition for these elements between the palm and *Calotropis gigantea*.** *Journal of Plant Nutrition*, v. 23, p. 329-338. 2000.

WANG, C., HE, M., SHI, W., WONG, J., CHENG, T., WANG, X., HU, L., CHEN, F. **Toxicological effects involved in risk assessment of rare earth lanthanum on roots of *Vicia faba* L. seedlings.** *Journal of Environmental Science*, v. 23, p. 1721–1728. 2011

WARNE, M. S. J., HEEMSBERGEN, D., STEVENS, D., MCLAUGHLIN, M., COZENS, G., WHATMUFF, M.B, ROOS, K., BARRY, G., BELL, M., NASH, D., PRITCHARD, D., PENNEY, N. **Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, n. 4, p. 786–792. 2008.

WESCHENFELDER, F., PAULETTI, P., BITTENCOURT, S.D., PELEGRINI, L., ITO, D.K., SCHAEFFER, L. **Situação atual e perspectivas da produção de ímãs permanentes e reservas de terras raras: Brasil x mundo.** *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 9, n. 4, p. 309-315. 2012.

XIE, Z. B., ZHU, J. G., CHU, H. Y., ZHANG, Y. L., ZENG, Q., MA, H. L., CAO, Z. H. **Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake, and distribution.** *Journal of Plant Nutrition*, v. 25, n. 10, p. 2315-2331. 2002

ZAGATTO, P. A. **Ecotoxicologia.** In: Zagatto, P.A. e Bertolleti, E. (eds.), p. 1-13. *Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações*. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2008.

ZHANG, C., LI, Q., ZHANG, M., ZHANG, N., LI, M. **Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants.** *Acta Pharmaceutica Sinica B* v. 3, n. 1, p. 20–24. 2013.

ZHANG, D-Y, SHEN, X-Y, RUAN, Q., XU, X-L., YANG, S-P., LU, Y., XU, H-Y., HAO, F-L. **Effects of subchronic samarium exposure on the histopathological structure and apoptosis regulation in mouse testis.** *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 37, p. 505–512. 2014.

APÊNDICE A - Material suplementar do Artigo 1.

Table S1 Bioaccumulation studies with REE with terrestrial organisms, recording tissue, substrate of exposure, bioassay duration and the REE concentrations measured in original units and converted to the same unit (mg.kg^{-1}).

REE	Test Species	Bioaccumulation tissue concentrations		Type of medium	Reference	
		Original data	mg.kg^{-1}			
Ce	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ (Fabaceae) eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = $41.73 \pm 95.57 \mu\text{g.kg}^{-1}$	0.0417	natural soil	Zhuang et al. 2017	
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min - max) = $3.18 (1.92-4.67) \mu\text{g.g}^{-1}$	3.18	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017	
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min - max) = $2.53 (1.8-3.63) \mu\text{g.g}^{-1}$	2.53			
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ , <i>Rhododendron</i> sp – labrador tea ⁹ , <i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹	above ground = $0.424 \text{ nmol.g}^{-1}$	0.0594			
	<i>Lagopus lagopus</i> – willow ptarmigan ¹⁰	muscle = $0.002 \text{ nmol.g}^{-1}$ liver = $0.266 \text{ nmol.g}^{-1}$	0.0003 0.0373	natural soil	MacMillan et al. 2017	
	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	muscle = $0.002 \text{ nmol.g}^{-1}$ liver = $2.119 \text{ nmol.g}^{-1}$	0.0003 0.2969			
	Lichen - lichenized fungi	above ground = $17.645 \text{ nmol.g}^{-1}$	2.4723			
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	muscle = $0.003 \text{ nmol.g}^{-1}$ liver = $0.211 \text{ nmol.g}^{-1}$	0.0004 0.0296			
	Dy	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = $1.26 \pm 4.97 \mu\text{g.kg}^{-1}$	0.0013	natural soil	Zhuang et al. 2017
		<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ , <i>Rhododendron</i> sp – labrador tea ⁹ , <i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹	above ground = $0.009 \text{ nmol.g}^{-1}$	0.0015	natural soil	MacMillan et al. 2017
		<i>Lagopus lagopus</i> –	liver = $0.001 \text{ nmol.g}^{-1}$	0.0002		

	willow ptarmigan ¹⁰				
	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	liver = 0.004 nmol.g ⁻¹	0.0006		
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 0.364 nmol.g ⁻¹	0.0592		
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	liver= 0.002 nmol.g ⁻¹	0.0003		
	<i>Asclepias syriaca</i> - common milkweed ¹³	roots biomass (min – max) = 0.08 – 36.90 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.02 – 5.18 mg.kg ⁻¹			
	<i>Desmodium canadense</i> - showy ticktrefoil ³	roots biomass (min – max) = 0.17 - 80.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.02 - 10.10 mg.kg ⁻¹			
	<i>Panicum virgatum</i> – switchgrass ¹⁴	roots (min, max) = 0.10 – 21.80 mg.kg ⁻¹ shoot (min, max) = 0.13 – 2.85 mg.kg ⁻¹		artificial soil	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i> – radish ¹	roots biomass (min – max) = 0.12 - 30.30 mg.kg ⁻¹ shoot+bulb biomass (min – max) = 0.12 - 30.30 mg.kg ⁻¹			
	<i>Solanum lycopersicum</i> – tomato ⁴	roots biomass (min – max) = 0.14 -50.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.02 - 10.00 mg.kg ⁻¹			
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 0.17 µg.g ⁻¹ (0.11-0.25)	0.17	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 0.14 (0.1-0.18) µg.g ⁻¹	0.14		
Er	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = 0.66 ± 2.56 µg.kg ⁻¹	0.0007	natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 0.08 µg.g ⁻¹ (0.05-0.12)	0.08	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 0.07 (0.05-0.09) µg.g ⁻¹	0.07		
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ;	above ground = 0.006 nmol.g ⁻¹	0.0010	natural soil	MacMillan et al. 2017

	<i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ; <i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹			
	<i>Lagopus lagopus</i> – willow ptarmigan ¹⁰	liver = 0.001 nmol.g ⁻¹	0.0002	
	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	liver = 0.003 nmol.g ⁻¹	0.0005	
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 0.196 nmol.g ⁻¹	0.0328	
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	liver = 0.001 nmol.g ⁻¹	0.0002	
	<i>Asclepias syriaca</i> - common milkweed ¹³	roots biomass (min – max) = 0.05 – 19.80 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.02 – 5.70 mg.kg ⁻¹		
	<i>Desmodium</i> <i>canadense</i> - showy ticktrefoil ³	roots biomass (min – max) = 0.07- 44.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.01 - 7.15 mg.kg ⁻¹		
	<i>Panicum virgatum</i> - switchgrass ¹⁴	roots biomass (min – max) = 0.08 - 10.90 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.01 - 2.13 mg.kg ⁻¹	artificial soil	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i> – radish ¹	roots biomass (min – max) = 0.02 - 42.90 mg.kg ⁻¹ shoot+bulb biomass (min – max) = 0.01 - 8.98 mg.kg ⁻¹		
	<i>Solanum</i> <i>lycopersicum</i> – tomato ³	roots biomass (min – max) = 0.07 - 47.30 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.03 -10.90 mg.kg ⁻¹		
Eu	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts= 0.72 ± 1.81 µg.kg ⁻¹	0.0007	natural soil Zhuang et al. 2017
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ; <i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ; <i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹	above ground= 0.060 nmol.g ⁻¹	0.0091	natural soil MacMillan et al. 2017
	<i>Lagopus lagopus</i> – willow ptarmigan ¹⁰	liver = 0.001 nmol.g ⁻¹	0.0001	

	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	liver = 0.006 nmol.g ⁻¹	0.0009		
	Lichen - lichenized fungi	above ground= 0.191 nmol.g ⁻¹	0.0290		
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	liver = 0.002 nmol.g ⁻¹	0.0003		
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (mean, min – max) = 0.05 µg.g ⁻¹ (0.03-0.07)	0.05	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 0.04 (0.03-0.06) µg.g ⁻¹	0.04		
Gd	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts= 2.71 ± 8.81 µg.kg ⁻¹	0.0027	natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ; <i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ; <i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹	above ground= 0.021 nmol.g ⁻¹	0.0033		
	<i>Lagopus lagopus</i> – willow ptarmigan ¹⁰	muscle = 0.001 nmol.g ⁻¹ liver = 0.011 nmol.g ⁻¹	0.0002 0.0018	natural soil	MacMillan et al. 2017
	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	muscle = 0.001 nmol.g ⁻¹ liver = 0.049 nmol.g ⁻¹	0.0002 0.0077		
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 0.909 nmol.g ⁻¹	0.1429		
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	muscle = 0.001 nmol.g ⁻¹ liver = 0.010 nmol.g ⁻¹	0.0002 0.0016		
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 0.21 (0.13-0.31) µg.g ⁻¹	0.21	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 0.17 (0.12-0.24) µg.g ⁻¹	0.17		
Ho	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = 0.22 ± 0.89 µg.kg ⁻¹	0.0002	natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 0.03 (0.02-0.05) µg.g ⁻¹	0.03	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 0.025 (0.019 – 0.034) µg.g ⁻¹	0.025		
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹	above ground = 0.002 nmol.g ⁻¹	0.0016	natural soil	MacMillan et al. 2017

	<i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ; <i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹	above ground = 0.066 nmol.g ⁻¹	0.0109		
La	Lichen - lichenized fungi	roots (pH, La mg.L ⁻¹) = mean ± SD (pH 7, 20) = 0.469 mg.g ⁻¹ ± 0.057	469		
		(pH 7, 100) = 0.982 mg.g ⁻¹ ± 0.079	982		
		(pH 7, 300) = 1.57 mg.g ⁻¹ ± 0.179	1570		
		(pH 4.5, 20) = 0.607 mg.g ⁻¹ ± 0.060	607	vermiculite and perlite 1:1 v/v	Zhang et al. 2016
	<i>Armoracia rusticana</i> – horseradish ¹	(pH 4.5, 100) = 1.11 mg.g ⁻¹ ± 0.115	1110		
		(pH 4.5, 300) = 2.36 mg.g ⁻¹ ± 0.165	2360		
		(pH 3.0, 20) = 2.37 mg.g ⁻¹ ± 0.163	2370		
		(pH 3.0, 100) = 3.26 mg.g ⁻¹ ± 0.172	3260		
		(pH 3.0, 300) = 3.68 mg.g ⁻¹ ± 0.109	3680		
	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = 24.13 ± 50.62 µg.kg ⁻¹	0.0241	natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ; <i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ; <i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹	above ground = 0.228 nmol.g ⁻¹	0.0317		
	<i>Lagopus lagopus</i> – willow ptarmigan ¹⁰	muscle = 0.002 nmol.g ⁻¹ liver = 0.199 nmol.g ⁻¹	0.0003 0.0276	natural soil	MacMillan et al. 2017
	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	muscle = 0.004 nmol.g ⁻¹ liver – 1.723 nmol.g ⁻¹	0.0006 0.2393		
	lichen - lichenized fungi	above ground = 8.969 nmol.g ⁻¹	1.2458		
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	muscle = 0.004 nmol.g ⁻¹ liver – 0.135 nmol.g ⁻¹	0.0006 0.0187		
	<i>Hypnum</i> <i>cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 1.41 (0.86-2.11) µg.g ⁻¹	1.41	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum</i> <i>girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 1.21 (0.84- 1.749) µg.g ⁻¹	1.21		
Lu	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ²	edible parts = 0.08 ± 0.26 µg.kg ⁻¹	0.0001	natural soil	Zhuang et al. 2017

	long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶				
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ;				
	<i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ;	above ground = 0.001 nmol.g ⁻¹	0.0001	natural soil	MacMillan et al. 2017
	<i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹				
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 0.019 nmol.g ⁻¹	0.0026		
	<i>Sphagnum</i> <i>girgensohnii</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 0.01 (0.005 – 0.01) µg.g ⁻¹	0.01	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
Nd	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = 14.99 ± 41.92 µg.kg ⁻¹	0.0150	natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ;				
	<i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ;	above ground = 0.152 nmol.g ⁻¹	0.0219		MacMillan et al. 2017
	<i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹				
	<i>Lagopus lagopus</i> – willow ptarmigan ⁹	muscle = 0.003 nmol.g ⁻¹ liver = 0.102 nmol.g ⁻¹	0.0004 0.0147	natural soil	
	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹⁰	muscle = 0.002 nmol.g ⁻¹ liver = 0.551 nmol.g ⁻¹	0.0003 0.0795		
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 6.575 nmol.g ⁻¹	0.9484		
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹¹	muscle = 0.007 nmol.g ⁻¹ liver = 0.076 nmol.g ⁻¹	0.0010 0.0110		
	<i>Asclepias syriaca</i> - common milkweed ¹³	roots biomass (min – max) = 0.67 – 176.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.17 – 7.18 mg.kg ⁻¹			
	<i>Desmodium</i> <i>canadense</i> - showy ticktrefoil ³	roots biomass (min – max) = 1.43 - 223.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.07 – 8.45 mg.kg ⁻¹		artificial soil	Carpenter et al. 2015
	<i>Panicum virgatum</i> - switchgrass ¹⁴	roots biomass (min – max) = 2.13 – 287.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.29 – 6.69 mg.kg ⁻¹			
	<i>Raphanus sativus</i> –	roots biomass (min –			

	radish ¹	max) = 0.51 - 170.00 mg.kg ⁻¹ shoot+bulb biomass (min – max) = 0.13 - 25.50 mg.kg ⁻¹ roots biomass (min – max) = 0.42 - 135.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.09 - 12.80 mg.kg ⁻¹				
	<i>Solanum lycopersicum</i> – tomato ³					
	<i>Hypnum cupressiforme</i> - moss ⁶	biomass (median, min – max) = 1.21 (0.75 – 1.84) µg.g ⁻¹	1.21		atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 1.03 (0.73 – 1.46) µg.g ⁻¹	1.03			
Pr	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = 4.28 ± 11.18 µg.kg ⁻¹	0.0043		natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Asclepias syriaca</i> - common milkweed ¹²	roots biomass (min – max) = 0.120 – 198.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.050 – 7.02 mg.kg ⁻¹ roots biomass (min – max) = 0.140 - 126.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.050 - 11.60 mg.kg ⁻¹				
	<i>Desmodium canadense</i> - showy ticktrefoil ³					
	<i>Panicum virgatum</i> - switchgrass ¹⁴	roots biomass (min – max) = 0.28 - 96.20 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.10 - 3.66 mg.kg ⁻¹			artificial soil	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i> – radish ¹	roots biomass (min – max) = 0.13 - 33.60 mg.kg ⁻¹ shoot+bulb biomass (min – max) = 0.04 - 11.00 mg.kg ⁻¹ roots biomass (min – max) = 0.10 - 82.80 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.06 - 14.80 mg.kg ⁻¹				
	<i>Solanum lycopersicum</i> – tomato ³					
	<i>Hypnum cupressiforme</i> - moss ⁶	biomass (median, min – max) = 0.33 (0.19 – 0.49) µg.g ⁻¹	0.33		atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) 0.27 (0.19-0.4) µg.g ⁻¹	0.27			
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁸ ;	above ground = 0.044 nmol.g ⁻¹	0.0062		natural soil	MacMillan et al. 2017

	<i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁸ ; <i>Arctostaphylos alpina</i> - bearberry ⁸				
	<i>Lagopus lagopus</i> - willow ptarmigan ⁹	liver = 0.028 nmol.g ⁻¹	0.0039		
	<i>Lepus americanus</i> - snowshoe hare ¹⁰	muscle = 0.001 nmol.g ⁻¹ liver = 0.181 nmol.g ⁻¹	0.0001 0.0255		
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 1.883 nmol.g ⁻¹	0.2653		
	<i>Rangifer tarandus</i> - caribou ¹¹	muscle = 0.001 nmol.g ⁻¹ liver = 0.023 nmol.g ⁻¹	0.0001 0.0032		
Sc	<i>Hypnum</i> <i>cupressiforme</i> - moss ⁶	biomass (median, min - max) = 0.29 (0.17 - 0.53) µg.g ⁻¹	0.29	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum</i> <i>girgensohnii</i> - moss ⁷	biomass (median, min - max) = 0.26 (0.19 - 0.44) µg.g ⁻¹	0.26		
Sm	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = 2.49 ± 8.17 µg.kg ⁻¹	0.0025	natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Hypnum</i> <i>cupressiforme</i> - moss ⁷	biomass (median, min - max) = 0.24 (0.15 - 0.36) µg.g ⁻¹	0.24	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum</i> <i>girgensohnii</i> - moss ⁸	biomass (median, min - max) = 0.2 (0.14 - 0.29) µg.g ⁻¹	0.2		
	<i>Empetrum nigrum</i> - crowberry ⁹ ; <i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ; <i>Arctostaphylos alpina</i> - bearberry ⁹	above ground = 0.023 nmol.g ⁻¹	0.0035		
	<i>Lagopus lagopus</i> - willow ptarmigan ¹⁰	muscle = 0.001 nmol.g ⁻¹ liver = 0.010 nmol.g ⁻¹	0.0001 0.0015	natural soil	MacMillan et al. 2017
	<i>Lepus americanus</i> - snowshoe hare ¹¹	muscle = 0.001 nmol.g ⁻¹ liver = 0.048 nmol.g ⁻¹	0.0001 0.0072		
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 0.937 nmol.g ⁻¹	0.1409		
	<i>Rangifer tarandus</i> - caribou ¹²	muscle = 0.001 nmol.g ⁻¹ liver = 0.010 nmol.g ⁻¹ roots biomass (min - max) = 0.30 - 49.30 mg.kg ⁻¹	0.0001 0.0015		
	<i>Asclepias syriaca</i> - common milkweed ¹²	shoot biomass (min - max) = 0.08 - 3.34 mg.kg ⁻¹ roots biomass (min - max) = 0.60 - 67.30 mg.kg ⁻¹		artificial soil	Carpenter et al. 2015
	<i>Desmodium</i> <i>canadense</i> - showy ticktrefoil ³	shoot biomass (min - max) = 0.02 - 5.43 mg.kg ⁻¹			

		root biomass (min – max) = 0.16 – 37.40 mg kg ⁻¹			
	<i>Panicum virgatum</i> - switchgrass ¹⁴	shoot biomass (min – max) = 0.03 – 1.78 mg kg ⁻¹			
	<i>Raphanus sativus</i> – radish ¹	roots biomass (min – max) = 0.14 - 31.80 mg.kg ⁻¹ shoot+bulb biomass (min – max) = 0.01 - 10.90 mg.kg ⁻¹			
	<i>Solanum lycopersicum</i> – tomato ³	roots biomass (min – max) = 0.26 - 45.50 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.04 - 5.29 mg.kg ⁻¹			
Tb	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = 0.29 ± 1.06 µg.kg ⁻¹	0.0003	natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Asclepias syriaca</i> - common milkweed ¹³	roots biomass (min – max) = 0.01 – 73.50 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.02 – 5.33 mg.kg ⁻¹			
	<i>Desmodium canadense</i> - showy ticktrefoil ³	roots biomass (min – max) = 0.01 - 49.00 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.01 - 10.30 mg.kg ⁻¹			
	<i>Panicum virgatum</i> - switchgrass ¹⁴	root biomass (min – max) = 0.03 - 28.90 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.03 – 1.33 mg.kg ⁻¹		artificial soil	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i> – radish ¹	roots biomass (min – max) = 0.04 - 65.50 mg.kg ⁻¹ shoot+bulb biomass (min – max) = 0.02 - 7.58 mg.kg ⁻¹			
	<i>Solanum lycopersicum</i> – tomato ³	roots biomass (min – max) = 0.06 - 50.30 mg.kg ⁻¹ shoot biomass (min – max) = 0.05 - 7.66 mg.kg ⁻¹			
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 0.03 (0.02-0.08) µg.g ⁻¹	0.03	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 0.02 (0.0105 –	0.02		

		0.038) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ;				
	<i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ;	above ground = 0.002 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0003		
	<i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹				
	<i>Lagopus lagopus</i> – willow ptarmigan ¹⁰	liver = 0.001 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0002	natural soil	MacMillan et al. 2017
	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	liver = 0.002 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0003		
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 0.089 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0141		
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	liver = 0.001 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0002		
Tm	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴ towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶	edible parts = 0.07 ± 0.29 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.00007	natural soil	Zhuang et al. 2017
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 0.012 (0.007 – 0.017) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.012	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 0.01 (0.008 – 0.019) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.01		
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 0.023 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0039	natural soil	MacMillan et al. 2017
Y	<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ;				
	<i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ;	above ground = 0.112 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0010		
	<i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹				
	<i>Lagopus lagopus</i> – willow ptarmigan ¹⁰	muscle = 0.001 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0001	natural soil	MacMillan et al. 2017
	<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	muscle = 0.003 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0003		
	Lichen - lichenized fungi	above ground = 3.323 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.2954		
	<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	muscle = 0.002 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.0002		
	<i>Sphagnum girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass (median, min – max) = 0.67 (0.46 – 0.9) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.67	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017
	<i>Hypnum cupressiforme</i> – moss ⁷	Biomass (median, min – max) = 0.86 (0.56 – 1.17) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.86		
Yb	Chinese cabbage ¹ and radish ¹ scallion white gourd ² long bean ³ eggplant ⁴ , tomato ⁴ , potato ⁴ , red pepper ⁴	edible parts = 0.46 ± 1.90 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.0005	natural soil	Zhuang et al. 2017

towel gourd ⁵ and pumpkin ⁵ carrot ⁶				
<i>Empetrum nigrum</i> – crowberry ⁹ ;				
<i>Rhododendron</i> sp - labrador tea ⁹ ;	above ground = 0.004 nmol.g ⁻¹	0.0007		
<i>Arctostaphylos alpina</i> – bearberry ⁹			natural soil	MacMillan et al. 2017
<i>Lepus americanus</i> – snowshoe hare ¹¹	muscle 0.001 nmol.g ⁻¹	0.0002		
Lichen - lichenized fungi	above ground = 0.143 nmol.g ⁻¹	0.0247		
<i>Rangifer tarandus</i> – caribou ¹²	liver = 0.001 nmol.g ⁻¹	0.0002		
<i>Sphagnum</i> <i>girgensohnii</i> – moss ⁸	biomass = 0.05 µg.g ⁻¹	0.05		
<i>Hypnum</i> <i>cupressiforme</i> – moss ⁷	biomass (median, min – max) = 0.07 µg.g ⁻¹ (0.04-0.1)	0.07	atmospheric deposition	Milićević et al. 2017

¹ Brassicaceae; ² Amaryllidaceae; ³ Fabaceae; ⁴ Solanaceae; ⁵ Cucurbitaceae; ⁶ Apiaceae; ⁷ Bryophyta, Hypnaceae; ⁸ Bryophyta, Sphagnaceae; ⁹ Ericaceae; ¹⁰ Phasianidae; ¹¹ Leporidae; ¹² Cervidae; ¹³ Asclepiadaceae; ¹⁴ Poaceae.

Table S2 Ecotoxicity data from REE studies with terrestrial organisms, showing Effective Concentration (EC) and Inhibition Concentration (IC) values with 95% confidence intervals, No Observed Effect Concentration (NOEC) and Lowest Observed Effect Concentration (LOEC), when available.

REE	Test Species	Type of medium	Endpoint	EC50	EC25	IC50	IC25	IC10	NOEC	LOEC	Time	Reference
				(CI 95%)	(CI 95%)	(CI 95%)	(CI 95%)	(CI 95%)				
				mg.kg ⁻¹								
Ce	<i>Asclepias syriaca</i>	artificial soil, pH 6		-	-	-	252.6	54.6	-	-		
		artificial soil, pH 4	overall plant biomass	-	-	-	196.7	119	-	-	28 d	Thomas et al. 2014
		artificial soil, pH 6		-	-	-	213	165.9	-	-		
	<i>Desmodium canadense</i>	artificial soil, pH 4		-	-	-	145.6	67.2	-	-		
		oxisol		511.8 (474.2-549.3)	370.4 (323.9-416.8)	-	-	-	50.0	85.0		
		inceptsol	shoot dry matter (SDM)	949.1 (842.0-1056.1)	616.7 (490.8-742.6)	-	-	-	245.7	417.6		
<i>Glycine max</i>	tropical. artificial. soil		1304.8 (1213.4-1396.2)	944.6 (828.8-1060.5)	-	-	-	417.6	709.9	21 d	Moreira et al. 2019	
	oxisol		964.9 (879.0-1050.9)	758.8 (654.2-863.3)	-	-	-	417.6	709.9			
	inceptsol	germination speed index (GSI)	value exceed the	1791.7 (1549.6-	-	-	-	1,206.9	2,051.7			

Ce			range	2033.7)									
		ATS	not estimated	not estimated	-	-	-	not different from control	not different from control				
		oxisol	-	-	-	-	-	417.6	709.9				
		inceptsol	-	-	-	-	-	709.9	1206.9				
		ATS	-	-	-	-	-	1206,9	2051,7				
		oxisol	303.7 (274.3-33.2)	213.0 (183.9-242.2)	-	-	-	144.5	245.7				
		inceptsol	shoot dry matter (SDM)	466.3 (412.3-520.2)	245.5 (179.4-311.7)	-	-	-	144.5	245.7			
		ATS	997.3 (942.0-1052.5)	807.2 (732.9-881.6)	-	-	-	417.6	709.9				
Ce	<i>Helianthus annuus</i>	oxisol	659.9 (619.6-700.2)	572.2 (493.8-650.5)	-	-	-	417.6	709.9	21 d	Moreira et al. 2019		
		inceptsol	germination speed index (GSI)	1043.6 (908.8-1178.5)	728.6 (577.6-879.6)	-	-	-	417.6	709.9			
		ATS	-	-	-	-	-	1,206.9	2,051.7				
		oxisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	417.6	709.9				
		inceptsol	-	-	-	-	-	417.6	709.9				
		ATS	-	-	-	-	-	417.6	709.9				
		oxisol	691.8 (628.0-755.0)	518.8 (430.2-607.3)	-	-	-	245.7	417.6				
Ce	<i>Oryza sativa</i>	inceptsol	shoot dry matter (SDM)	1325.2 (1092.4-1557.9)	717.3 (456.2-978.2)	-	-	-	0.0	50.0	21 d	Moreira et al. 2019	

		ATS		2184.0 (1849.5- 2518.6)	1475.8 (1065.0- 1885.9)	-	-	-	1,206.9	2,051.7		
		oxisol		value exceed the range	1693.4 (1477.8- 1909.0)	-	-	-	1,206.9	2,051.7		
		inceptisol	germination speed index (GSI)	-	-	-	-	-	not different from control	not different from control		
		ATS		-	-	-	-	-	144.5	245.7		
		oxisol		-	-	-	-	-	709.9	1206.9		
		inceptisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-	709.9	1206.9		
		tropical. artificial. soil		-	-	-	-	-	144.5	245.7		
		artificial. soil, pH 6		-	-	-	251.6	166.8	-	-		
Ce	<i>Panicum virgatum</i>	artificial. soil, pH 4	overall plant biomass	-	-	-	372.3	239.4	-	-	28	Thomas et al. 2014
		oxisol		589.4 (544.4- 634.4)	489.1 (425.9- 552.3)	-	-	-	417.6	709.9		
Ce	<i>Phaseolus vulgaris</i>	inceptisol	shoot dry matter (SDM)	1232.1 (1028.0- 1436.3)	777.5 (626.8- 928.3)	-	-	-	0.0	50.0	21 d	Moreira et al. 2019
		ATS		1524.8 (1330.8- 1718.9)	956.4 (764.2- 1148.6)	-	-	-	417.6	709.9		
Ce	<i>Raphanus sativus</i>	oxisol	shoot dry matter (SDM)	331.1 (301.2- 362.9)	262.8 (226.1- 299.5)	-	-	-	245.7	417.6	21 d	Moreira et al. 2019
		inceptisol		548.6	374.7	-	-	-	245.7	417.6		

				(482.3-614.8)	(295.7-453.7)									
			ATS	1146.3 (993.9-1298.7)	799.8 (591.8-1007.8)	-	-	-	50.0	85.0				
			oxisol	856.9 (811.5-902.2)	719.3 (674.1-764.4)	-	-	-	417.6	709.9				
			inceptisol	1336.2 (1202.2-1469.2)	1067.3 (894.1-1240.4)	-	-	-	417.6	709.9				
			ATS	-	-	-	-	-	1206.9	2051.7				
			oxisol	-	-	-	-	-	417.6	709.9				
			inceptisol	-	-	-	-	-	709.9	1206.9				
			tropical. artificial. soil	-	-	-	-	-	1206,9	2051,7				
			artificial. soil, pH 6	-	-	-	313.8	150.4	-	-				
			artificial. soil, pH 4	-	-	-	82.9	61.7	-	-	28 d	Thomas et al. 2014		
			artificial soil, pH 6	-	-	-	315.2	195.34	-	-				
			artificial soil, pH 4	-	-	-	157.9	102.3	-	-	28 d	Thomas et al. 2014		
Ce	<i>Solanum lycopersicum</i>		overall plant biomass											
Ce	<i>Sorghum bicolor</i>		oxisol	347.8 (318.3-377.3)	249.1 (213.4-284.8)	-	-	-	145.5	245.7	21 d	Moreira et al. 2019		
			inceptsol	945.3 (843.1-	699.2 (584.9-	-	-	-	417.6	709.9				

			1047.6)	814.1)									
		TAS	1262.9 (1121.9- 1403.9)	925.9 (769.1- 1082.8)	-	-	-	709.9	1206.9				
		oxisol	1010.2 (902.1- 1118.3)	729.3 (603.9- 854.6)	-	-	-	417.6	709.9				
		inceptisol	germination speed index (GSI)	value exceed the range	1554.7 (1207.6- 1901.8)	-	-	-	1206.9	2051.7			
		TAS	value exceed the range	value exceed the range	-	-	-	not different from control	not different from control				
		oxisol	-	-	-	-	-	709.9	1206,9				
		inceptisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	709.9	1206,9				
		TAS	-	-	-	-	-	not different from control	not different from control				
		oxisol	350.6 (315.0- 383.3)	231.6 (192.5- 270.7)	-	-	-	144.5	245.7				
		inceptisol	shoot dry matter (SDM)	897.1 (791.1- 1003.0)	616.6 (490.4- 742.7)	-	-	-	417.6	709.9			
Ce	<i>Triticum aestivum</i>	TAS	1137.2 (1064.4- 1210.1)	826.9 (754.1- 899.8)	-	-	-	85.0	144.5	21 d	Moreira et al. 2019		
		oxisol	923.7 (882.5- 964.8)	685.8 (639.1- 732.5)	-	-	-	417.6	709.9				
		inceptisol	germination speed index (GSI)	value exceed the range	1758.8 (1612.6- 1904.9)	-	-	-	1206.9	2051.7			

		TAS		value exceed the range	value exceed the range	-	-	-	1206.9	2051.7		
		oxisol		-	-	-	-	-	417.6	709.9		
		inceptisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-	1206.9	2051.7		
		tropical. artificial. soil		-	-	-	-	-	1206.9	2051.7		
		oxisol		585.8 (548.3-623.2)	448.1 (387.2-509.0)	-	-	-	85.0	144.5		
		inceptisol	shoot dry matter (SDM)	1009.8 (837.5-1182.0)	456.4 (236.3-676.4)	-	-	-	85.0	144.5		
		TAS		1190.2 (1088.1-1292.2)	806.3 (620.3-992.3)	-	-	-	0.0	50.0		
Ce	<i>Zea mays</i>	oxisol		1139.9 (1004.5-1275.3)	677.0 (545.8-808.2)	-	-	-	417.6	709.9	21 d	Moreira et al. 2019
		inceptisol	germination speed index (GSI)	value exceed the range	1536..3 (1155.9-1916.8)	-	-	-	245.7	417.6		
		TAS		-	-	-	-	-	1206.9	2051.7		
		oxisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-	417.6	709.9		
		inceptisol		-	-	-	-	-	85.5	144.5		
		TAS		-	-	-	-	-	85.5	144.5		
	<i>Asclepias syriaca</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	No Effect	272.53 (34.65–2093.11)	-	-	-	34 d	
Dy	<i>Desmodium canadense</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	757.58 (407.32–1408.29)	212.30 (72.28–618.44)	-	-	-	41 d	Carpenter et al. 2015
	<i>Panicum</i>			-	-	No Effect	741.16	-	-	-	36 d	

						(44.69– 967.72)						
					No Effect	No Effect	-	-	-		32 d	
					No Effect	No Effect	-	-	-		35 d	
					401.72 (253.10– 637.26)	142.22 (71.61– 282.14)	-	-	-		34 d	
					439.55 (259.62– 743.73)	125.77 (52.21– 301.69)	-	-	-		45 d	
Er		artificial soil	shoot biomass		778.11 (278.51– 924.55)	75.75 (19.41– 389.66)	-	-	-		38 d	Carpenter et al. 2015
					No Effect	No Effect	-	-	-		32 d	
					No Effect	No Effect	-	-	-		35 d	
					-	201.4	91.4	-	-		28 d	Thomas et al. 2014
La		artificial soil	overall plant biomass		-	303.3	132.4	-	-		28 d	Thomas et al. 2014
					600.17 (330.89– 1085.43)	216.27 (89.99– 517.80)	-	-	-		34 d	
					644.65 (274.36– 875.39)	232.45 (24.96– 386.08)	-	-	-		41 d	
Nd		artificial soil	shoot biomass		550.19 (408.54– 913.53)	260.10 (60.50–333)	-	-	-		34 d	Carpenter et al. 2015
					1081.68 (650.03– 1411.86)	541.88 (370.36– 911.43)	-	-	-		31 d	

	<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	1481.52 (1320.30– 1666.25)	1024.65 (834.60– 1260.82)	-	-	-	38 d	
	<i>Asclepias syriaca</i>			-	-	523.81 (340.98– 804.38)	260.82 (138.96– 488.78)	-	-	-	34 d	
	<i>Desmodium canadense</i>			-	-	520.43 (410.72– 665.35)	146.67 (136.50– 311.68)	-	-	-	45 d	Carpenter et al. 2015
Pr	<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	547.28 (307.32– 971.75)	199.91 (73.64– 541.00)	-	-	-	35 d	
	<i>Raphanus sativus</i>			-	-	No Effect	Not calculable	-	-	-	31 d	
	<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	No Effect	651.23 (457.14– 752.18)	-	-	-	35 d	MacMillan et al. 2017
	<i>Asclepias syriaca</i>			-	-	455.04 (342.56– 605.74)	254.86 (163.44– 396.19)	-	-	-	34 d	
	<i>Desmodium canadense</i>			-	-	89.99 (47.42– 170.00)	19.56 (7.73– 47.42)	-	-	-	44 d	
Sm	<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	775.25 (487.65– 1234.95)	440.57 (212.80– 908.91)	-	-	-	36 d	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i>			-	-	No Effect	517.80 (35.39– 7378.04)	-	-	-	31 d	
	<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	No Effect	457.35 (226.30– 641.84)	-	-	-	35 d	
Tb	<i>Asclepias syriaca</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	403.58 (250.19– 649.13)	66.61 (32.57– 135.14)	-	-	-	34 d	Carpenter et al. 2015

	<i>scaber</i>		(5.6–619.0)									
Gd	<i>Enchytraeus crypticus</i>	quartz sand survival	334 ± 12.7 *	-	-	-	-	-	-	14 d	Huang et al. 2020	

* = LC₅₀ mg.L⁻¹

Table S3 Other studies with REE in mixtures, contaminated sites, and literature review, where EC values were not determined.

REE	Species	Endpoints	Methodological aspects	Main findings	Reference
Ce	<i>Melanoplus sanguinipes</i> (Fabricius), (Orthoptera: Acrididae)	Consumption and growth estimates, bioaccumulation, feeding choice, visual assessment	Exposed to contaminated food (<i>Lactuca sativa</i> leaves) for 4 days. Concentrations: 0, 30, 300, 3000 mg Ce L ⁻¹ dH ₂ O, corresponding to 15.9, 2060, 4480 and 13900 mg.kg ⁻¹ dry mass.	Paralysis, predominantly in males, at the two highest doses. Biomass gain was unaffected.	Alisson et al. 2015
General	General	Sources, behavior, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants	Review	Ecotoxicological effects on reduced plant growth, function and nutritional quality, genotoxicity and neurotoxicity in animals, trophic bioaccumulation, chronic and acute toxicities in soil organisms. Future research is needed to better understand sources, environmental behavior, ecotoxicology, and human epidemiology, especially in developing regions.	Gwenzi et al. 2018
General	Plants	General, but specially biomass	Review	The positive effect of REE on biomass accumulation was confirmed, but their affection on mycorrhizal symbiosis remains ambiguous. Excess of REE leads to damage to plants including the chloroplast ultrastructure. The positive and negative effects of REE remain controversial, and the mechanisms of effects of REE in plants remain poorly understood. Indigenous species are usually more sensitive than crop species. Some species can be hyperaccumulators.	Kovaríková et al. 2019
General	Vascular and non-vascular plants, lichen, moss, snowshoe (<i>Lepus americanus</i>), willow ptarmigan (<i>Lagopus lagopus</i>), caribou (<i>Rangifer</i>)	Bioaccumulation	Biomonitoring by field-sampled biota for a baseline assessment in Arctic remote food webs.	Highest REE concentrations were found at low trophic levels, especially in vegetation and aquatic invertebrates. Terrestrial herbivores, ringed seal, and fish had low total REE levels in muscle tissue (\sum REE for 15 elements <0.1 nmol g ⁻¹), yet accumulation was an order of magnitude higher in liver tissues. Bioaccumulation patterns appear to be species- and tissue-specific, with limited potential for biomagnification.	MacMillan et al. 2017

La	<i>Hordeum vulgare</i> <i>tarandus</i>)	Growth under hydroponic conditions	0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 μ M La in nutrient solution (hidropony)	Acetic, malic and citric acids increased the uptake of lanthanum (La) by barley (<i>Hordeum vulgare</i>) roots and enhanced La content in shoots under hydroponic conditions. Enhanced uptake of La by organic acids was mediated mainly, but not solely, by Ca^{2+} channels. The variable composition of culture media used in ecotoxicology, and the associated differences in lanthanide's speciation, are the most likely cause for different results from literature. Lack of studies using terrestrial organisms. Most research in ecotoxicity of REE is focused on mixtures (from contaminated sites). The authors recommended obtaining reliable and comparable data for individual lanthanide in order to arrive at a reliable risk assessment for this group.	Han et al. 2005
Lanthanides	General	General	Review		Gonzalez et al. 2014
Mixture of Ce and La	<i>Allium cepa</i> L.	Root growth, mitotic index (MI) and frequency of aberrant cells (FAC)	Toxicity assay of lanthanum and cerium in solutions and soil. Concentrations: 0 (control), 10, 20, 50, 100, and 200 $mg.kg^{-1}$ air-dry soil. Samples were prepared six months before the experiment.	Soil samples were less toxic compared to the solutions, probably due to the decreased availability of REEs. Significant cytotoxicity of soil samples containing the highest concentration of La and Ce ($200 mg.kg^{-1}$) was observed.	Kotelnikova et al. 2019

Table S4 Risk quotient values obtained from estimated environmental concentrations, from upper continental crust[#], and toxicity endpoints for terrestrial organisms. $RQ < 1$, the likelihood of adverse effects is low, and $RQ > 1$, the likelihood of adverse effects is high.

REE	Test Species	Type of medium	Endpoint	EC50 (CI 95%)	EC25 (CI 95%)	IC50 (CI 95%)	RQ#		NOEC	LOEC	Time	Reference
							IC25 (CI 95%)	IC10 (CI 95%)				
		artificial soil, pH 6		-	-	-	0.253	1.172	-	-		
	<i>Asclepias syriaca</i>	artificial soil, pH 4		-	-	-	0.325	0.538	-	-	28 d	Thomas et al. 2014
Ce		artificial soil, pH 6	overall plant biomass	-	-	-	0.300	0.386	-	-		
	<i>Desmodium canadense</i>	artificial soil, pH 4		-	-	-	0.440	0.952	-	-		
		oxisol		0.125	0.173	-	-	-	1.28	0.753		
		inceptsol	shoot dry matter	0.067	0.104	-	-	-	0.260	0.153		
		tropical. artificial. soil	(SDM)	0.049	0.068	-	-	-	0.153	0.090		
	<i>Glycine max</i>	oxisol		0.066	0.084	-	-	-	0.153	0.090	21 d	Moreira et al. 2019
		inceptsol		value exceed the range	0.036	-	-	-	0.053	0.031		
		ATS	germination speed index (GSI)	not estimated	not estimated	-	-	-	not different from control	not different from control		

Ce		oxisol	seed	-	-	-	-	-	0.153	0.090		
		inceptsol	germination	-	-	-	-	-	0.090	0.053		
		ATS	percentage (%G)	-	-	-	-	-	0.053	0.031		
Ce	<i>Helianthus annuus</i>	oxisol	shoot dry	0.211	0.300	-	-	-	0.443	0.260	21 d	Moreira et al. 2019
		inceptsol	matter (SDM)	0.137	0.261	-	-	-	0.443	0.260		
		ATS		0.064	0.079				0.153	0.090		
		oxisol	germination	0.097	0.112				0.153	0.090		
		inceptsol	speed index	0.061	0.088				0.153	0.090		
		ATS	(GSI)	-	-	-	-	-	0.053	0.031		
		oxisol	seed	-	-	-	-	-	0.153	0.090		
		inceptsol	germination	-	-	-	-	-	0.153	0.090		
		ATS	percentage (%G)	-	-	-	-	-	0.153	0.090		
Ce	<i>Oryza sativa</i>	oxisol	shoot dry	0.092	0.123	-	-	-	0.260	0.153	21 d	Moreira et al. 2019
		inceptsol	matter	0.048	0.089	-	-	-	-	1.280		
		ATS	(SDM)	0.029	0.043	-	-	-	0.053	0.031		
		oxisol	value exceed the range		0.038	-	-	-	0.053	0.031		
		inceptsol	germination speed index (GSI)	-	-	-	-	-	not different from control	not different from control		
		ATS		-	-	-	-	-	0.443	0.260		
		oxisol	seed	-	-	-	-	-	0.090	0.053		
		inceptsol	germination	-	-	-	-	-	0.090	0.053		
		tropical. artificial. soil	percentage (%G)	-	-	-	-	-	0.443	0.260		
Ce	<i>Panicum virgatum</i>	artificial. soil, pH 6	overall plant biomass	-	-	-	0.254	0.384	-	-	28	Thomas et al. 2014

		artificial. soil, pH 4		-	-	-	0.172	0.267	-	-		
Ce	<i>Phaseolus vulgaris</i>	oxisol inceptisol ATS	shoot dry matter (SDM)	0.108 0.052 0.042	0.131 0.082 0.067	- - -	- - -	- - -	0.153 - 0.153	0.090 1.280 0.090	21 d	Moreira et al. 2019
		oxisol inceptisol ATS	shoot dry matter (SDM)	0.193 0.117 0.056	0.243 0.171 0.080	- - -	- - -	- - -	0.260 0.260 1.280	0.153 0.153 0.753		
		oxisol		0.075	0.089	-	-	-	0.153	0.090		
		inceptisol	germination speed index (GSI)	0.048	0.060	-	-	-	0.153	0.090	21 d	Moreira et al. 2019
		ATS		-	-	-	-	-	0.053	0.031		
Ce	<i>Raphanus sativus</i>	oxisol inceptisol	seed germination	- -	- -	- -	- -	- -	0.153 0.090	0.090 0.053		
		tropical. artificial. soil	percentage (%G)	-	-	-	-	-	0.053	0.031		
		artificial. soil, pH 6	overall plant biomass	-	-	-	0.204	0.425	-	-	28 d	Thomas et al. 2014
		artificial. soil, pH 4		-	-	-	0.772	1.037	-	-		
		artificial soil, pH 6	overall plant biomass	-	-	-	0.203	0.328	-	-	28 d	Thomas et al. 2014
		artificial soil, pH 4		-	-	-	0.405	0.626	-	-		
Ce	<i>Sorghum bicolor</i>	oxisol inceptisol TAS	shoot dry matter (SDM)	0.184 0.068 0.051	0.257 0.091 0.069	- - -	- - -	- - -	0.440 0.153 0.090	0.260 0.090 0.053	21 d	Moreira et al. 2019

			(GSI)	exceed the range										
		TAS		-	-	-	-	0.053	0.031					
		oxisol	seed	-	-	-	-	0.153	0.090					
		inceptsol	germination	-	-	-	-	0.748	0.443					
		TAS	percentage (%G)	-	-	-	-	0.748	0.443					
		<i>Asclepias syriaca</i>		-	-	No Effect	0.013	-	-	34 d				
		<i>Desmodium canadense</i>		-	-		0.005	0.016	-	-	41 d			
Dy		<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	No Effect	0.005	-	-	36 d	Carpenter et al. 2015		
		<i>Raphanus sativus</i>			-	-	No Effect	No Effect	-	-	32 d			
		<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	No Effect	No Effect	-	-	35 d			
		<i>Asclepias syriaca</i>			-	-		0.006	0.016	-	-	34 d		
		<i>Desmodium canadense</i>			-	-		0.005	0.018	-	-	45 d		
Er		<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-		0.003	0.030	-	-	38 d	Carpenter et al. 2015	
		<i>Raphanus sativus</i>			-	-	No Effect	No Effect	-	-	32 d			
		<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	No Effect	No Effect	-	-	35 d			
		<i>Asclepias syriaca</i>	artificial soil	overall plant biomass	-	-		-	0.149	0.328	-	-	28 d	Thomas et al. 2014
		<i>Desmodium canadense</i>			-	-		-	0.099	0.226	-	-		
		<i>Asclepias syriaca</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-		0.043	0.120	-	-	-	34 d	Carpenter et al. 2015
Nd		<i>Desmodium canadense</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-		0.040	0.112	-	-	-	41 d	

	<i>Panicum virgatum</i>	-	-	0.047	0.099	-	-	-	34 d			
	<i>Raphanus sativus</i>	-	-	0.024	0.048	-	-	-	31 d			
	<i>Solanum lycopersicum</i>	-	-	0.017	0.025	-	-	-	38 d			
	<i>Asclepias syriaca</i>	-	-	0.013	0.027	-	-	-	34 d			
	<i>Desmodium canadense</i>	-	-	0.014	0.048	-	-	-	45 d			
Pr	<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	0.013	0.035	-	-	-	35 d	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i>	-	-	No Effect	Not calculable	-	-	-	31 d			
	<i>Solanum lycopersicum</i>	-	-	No Effect	0.011	-	-	-	35 d	MacMillan et al. 2017		
	<i>Asclepias syriaca</i>	-	-	0.010	0.018	-	-	-	34 d			
	<i>Desmodium canadense</i>	-	-	0.050	0.230	-	-	-	44 d			
Sm	<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	0.006	0.010	-	-	-	36 d	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i>	-	-	No Effect	0.009	-	-	-	31 d			
	<i>Solanum lycopersicum</i>	-	-	No Effect	0.010	-	-	-	35 d			
	<i>Asclepias syriaca</i>	-	-	0.002	0.010	-	-	-	34 d			
	<i>Desmodium canadense</i>	-	-	0.003	0.013	-	-	-	42 d			
Tb	<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	-	No Effect	-	621.91	-	35 d	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i>	-	-	-	-	-	No Effect	-	No Effect	-	31 d	

	<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	No Effect	0.001	-	-	-	36 d	
	<i>Asclepias syriaca</i>			-	-	-	0.093	0.250	-	-		
Y	<i>Desmodium canadense</i>	artificial soil	overall plant biomass	-	-	-	0.219	0.712	-	-	28 d	Thomas et al. 2014
	<i>Panicum virgatum</i>			-	-	-	0.040	0.073	-	-		
Invertebrates												
Ce	<i>Enchytraeus crypticus</i>	quartz sand	survival	0.215	-	-	-	-	-	-	14 d	Huang et al. 2020
La	<i>Enchytraeus crypticus</i>	quartz sand	survival	0.084	-	-	-	-	-	-	14 d	Huang et al. 2020
	<i>Eisenia andrei</i>	LUFA 2.2 soil	reproduction	0.057	-	-	-	-	-	-	8 w	Li et al. 2018
	<i>Enchytraeus crypticus</i>			0.030	-	-	-	-	-	-	3 w	
	<i>Folsomia candida</i>			0.024	-	-	-	-	-	-	4 w	
	<i>Oppia nitens</i>			0.020	-	-	-	-	-	-		
	<i>Porcellio scaber</i>			0.096	-	-	-0	-	-	-		
Gd	<i>Enchytraeus crypticus</i>	quartz sand	survival	0.011	-	-	-	-	-	-	14 d	Huang et al. 2020

* = LC₅₀ mg.L⁻¹# UCC upper continental crust (μg.kg⁻¹) from Taylor and McLennan (1995), *apud* de Sá Paye et al., 2016. Ce – 64.0; Dy – 3.5; Er – 2.3; La – 30.0; Nd – 26.0; Pr – 7.10; Sm – 4.5; Tb – 0.64; Y – 24.0, Gd – 3.8.

Table S5 Risk quotient values obtained from estimated environmental concentrations, from upper continental crust in mining areas, and toxicity endpoints for terrestrial organisms. $RQ < 1$, the likelihood of adverse effects is low, and $RQ > 1$, the likelihood of adverse effects is high.

REE	Test Species	Type of medium	Endpoint	RQ [#] (mg.kg ⁻¹)					Reference
				EC50 (CI 95%)	EC25 (CI 95%)	IC50 (CI 95%)	IC25 (CI 95%)	IC10 (CI 95%)	
Ce	<i>Asclepias syriaca</i>	artificial soil, pH 6	overall plant biomass	-	-	-	2.494	11.538	Thomas et al. 2014
		artificial soil, pH 4		-	-	-	3.203	5.294	
	<i>Desmodium canadense</i> artificial soil, pH 6	-		-	-	2.958	3.797		
	artificial soil, pH 4	-		-	-	4.327	9.375		
Ce	<i>Glycine max</i>	oxisol	shoot dry matter (SDM)	1.230	1.700	-	-	-	Moreira et al. 2019
		inceptsol		0.663	1.021	-	-	-	
		tropical. artificial. soil		0.482	0.666	-	-	-	
		oxisol		0.652	0.830	-	-	-	
		inceptsol		value exceed the range	0.351	-	-	-	
		ATS		not estimated	not estimated	-	-	-	
Ce	<i>Helianthus annuus</i>	oxisol	shoot dry matter (SDM)	-	-	-	-	-	Moreira et al. 2019
		inceptsol		-	-	-	-	-	
		ATS		-	-	-	-	-	
		oxisol		2.074	2.957	-	-	-	
		inceptsol		1.351	2.566	-	-	-	
		ATS		0.631	0.780	-	-	-	
		oxisol	germination speed index	0.954	1.101	-	-	-	
		inceptsol		0.603	0.864	-	-	-	

		ATS	(GSI)	-	-	-	-	-	
		oxisol		-	-	-	-	-	
		inceptisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-	
		ATS		-	-	-	-	-	
		oxisol	shoot dry matter (SDM)	0.910	1.214	-	-	-	
		inceptisol		0.475	0.878	-	-	-	
		ATS		0.288	0.426	-	-	-	
		oxisol	value exceed the range	-	0.372	-	-	-	
Ce	<i>Oryza sativa</i>	inceptisol		-	-	-	-	-	Moreira et al. 2019
		ATS	germination speed index (GSI)	-	-	-	-	-	
		oxisol		-	-	-	-	-	
		inceptisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-	
		tropical. artificial. soil		-	-	-	-	-	
		artificial. soil, pH 6	overall plant biomass	-	-	-	2.503	3.776	
Ce	<i>Panicum virgatum</i>	artificial. soil, pH 4		-	-	-	1.692	2.631	Thomas et al. 2014
		oxisol		1.068	1.288	-	-	-	
Ce	<i>Phaseolus vulgaris</i>	inceptisol	shoot dry matter (SDM)	0.511	0.810	-	-	-	Moreira et al. 2019
		ATS		0.413	0.658	-	-	-	
		oxisol		1.902	2.397	-	-	-	
		inceptisol	shoot dry matter (SDM)	1.148	1.681	-	-	-	
		ATS		0.549	0.787	-	-	-	
		oxisol		0.735	0.875	-	-	-	
Ce	<i>Raphanus sativus</i>	inceptisol	germination speed index (GSI)	0.471	0.590	-	-	-	Moreira et al. 2019
		ATS		-	-	-	-	-	
		oxisol		-	-	-	-	-	
		inceptisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-	
		tropical.		-	-	-	-	-	

		artificial. soil								
		artificial. soil, pH 6	overall plant biomass	-	-	-	2.007	4.188		Thomas et al. 2014
		artificial. soil, pH 4		-	-	-	7.599	10.210		
Ce	<i>Solanum lycopersicum</i>	artificial soil, pH 6	overall plant biomass	-	-	-	1.998	3.225		Thomas et al. 2014
		artificial soil, pH 4		-	-	-	3.989	6.158		
		oxisol	shoot dry matter (SDM)	1.811	2.529	-	-	-		
		inceptisol		0.666	0.901	-	-	-		
		TAS		0.498	0.680	-	-	-		
		oxisol		0.623	0.863	-	-	-		
Ce	<i>Sorghum bicolor</i>	inceptisol	germination speed index (GSI)	value exceed the range	0.405	-	-	-		Moreira et al. 2019
		TAS		value exceed the range	value exceed the range	-	-	-		
		oxisol		-	-	-	-	-		
		inceptisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-		
		TAS		-	-	-	-	-		
		oxisol	shoot dry matter (SDM)	1.796	2.720	-	-	-		
		inceptisol		0.702	1.021	-	-	-		
		TAS		0.553	0.761	-	-	-		
		oxisol		0.682	0.918	-	-	-		
Ce	<i>Triticum aestivum</i>	inceptisol	germination speed index (GSI)	value exceed the range	0.358	-	-	-		Moreira et al. 2019
		TAS		value exceed the range	value exceed the range	-	-	-		
		oxisol		-	-	-	-	-		
		inceptisol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-		
		tropical. artificial. soil		-	-	-	-	-		
Ce	<i>Zea mays</i>	oxisol	shoot dry matter (SDM)	1.075	1.405	-	-	-		Moreira et al. 2019
		inceptisol		0.623	1.380	-	-	-		

		TAS		0.529	0.781	-	-	-	
		oxisol		0.552	0.930	-	-	-	
		inceptsol	germination speed index (GSI)	value exceed the range	0.410	-	-	-	
		TAS		-	-	-	-	-	
		oxisol		-	-	-	-	-	
		inceptsol	seed germination percentage (%G)	-	-	-	-	-	
		TAS		-	-	-	-	-	
		<i>Asclepias syriaca</i>		-	-	No Effect	0.154	-	
		<i>Desmodium canadense</i>		-	-	0.055	0.197	-	
Dy		<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	No Effect	0.056	-	Carpenter et al. 2015
		<i>Raphanus sativus</i>			-	No Effect	No Effect	-	
		<i>Solanum lycopersicum</i>			-	No Effect	No Effect	-	
		<i>Asclepias syriaca</i>			-	0.082	0.232	-	
		<i>Desmodium canadense</i>			-	0.075	0.262	-	
Er		<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	0.042	0.435	-	Carpenter et al. 2015
		<i>Raphanus sativus</i>			-	No Effect	No Effect	-	
		<i>Solanum lycopersicum</i>			-	No Effect	No Effect	-	
		<i>Asclepias syriaca</i>			-	-	2.442	5.382	
La		<i>Desmodium canadense</i>	artificial soil	overall plant biomass	-	-	0.684	1.900	Thomas et al. 2014
		<i>Asclepias syriaca</i>			-	0.637	1.768	-	
		<i>Desmodium canadense</i>			-	0.747	1.580	-	
Nd		<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	0.379	0.758	-	Carpenter et al. 2015
		<i>Raphanus sativus</i>			-	0.277	0.401	-	
		<i>Solanum lycopersicum</i>			-	0.316	0.636	-	
		<i>Asclepias syriaca</i>			-	0.318	1.131	-	
Pr		<i>Desmodium canadense</i>	artificial soil	shoot biomass	-	0.319	1.132	-	Carpenter et al. 2015

	<i>Panicum virgatum</i>			-	-	0.303	0.830	-	
	<i>Raphanus sativus</i>			-	-	No Effect	Not calculable	-	
	<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	No Effect	0.254	-	
	<i>Asclepias syriaca</i>			-	-	0.279	0.498	-	
	<i>Desmodium canadense</i>			-	-	1.411	6.492	-	
Sm	<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	0.164	0.288	-	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i>			-	-	No Effect	0.245	-	
	<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	No Effect	0.277	-	
	<i>Asclepias syriaca</i>			-	-	0.032	0.195	-	
	<i>Desmodium canadense</i>			-	-	0.057	0.256	-	
Tb	<i>Panicum virgatum</i>	artificial soil	shoot biomass	-	-	-	No Effect	-	Carpenter et al. 2015
	<i>Raphanus sativus</i>			-	-	-	No Effect	-	
	<i>Solanum lycopersicum</i>			-	-	No Effect	0.022	-	
	<i>Asclepias syriaca</i>			-	-	-	0.199	0.534	
Y	<i>Desmodium canadense</i>	artificial soil	overall plant biomass	-	-	-	0.468	1.520	Thomas et al. 2014
	<i>Panicum virgatum</i>			-	-	-	0.086	0.155	
Invertebrates *									
Ce	<i>Enchytraeus crypticus</i>	quartz sand	survival	2.121	-	-	-	-	Huang et al. 2020
La	<i>Enchytraeus crypticus</i>	quartz sand	survival	1.374	-	-	-	-	Huang et al. 2020
	<i>Eisenia andrei</i>	LUFA 2.2 soil	reproduction	0.001	-	-	-	-	Li et al. 2018
	<i>Enchytraeus crypticus</i>			0.487	-	-	-	-	
	<i>Folsomia candida</i>			0.403	-	-	-	-	
	<i>Oppia nitens</i>			0.328	-	-	-	-	
	<i>Porcellio scaber</i>			1.576	-	-	-	-	
Gd	<i>Enchytraeus</i>	quartz sand	survival	2.121	-	-	-	-	Huang et al. 2020

crypticus

* = LC₅₀ mg.L⁻¹

- Wei et al., 2002, *apud* Liang et al., 2014 (mg.kg⁻¹) – Ce – 630, Pr – 166, La – 492, Sm – 127, Tb – 13, Gd - 106; Zhu et al., 2002, *apud* Liang et al., 2014 (mg.kg⁻¹) – Y – 51.23

APÊNDICE B – Material suplementar do artigo 3

Tabela S1 - Resultados de ensaios de plântulas com sementes de *Lactuca sativa* em substrato artificial (SA), expostas a concentrações-teste de samário, lantânio e neodímio, individualmente e em misturas de dois e três elementos, biomassa de raiz primária + folhas primárias e tipo de efeito observado nas misturas. ICI (95%) – intervalo de confiança inferior a 95%; ICS (95%) – intervalo de confiança superior a 95%. Letras e símbolos iguais = diferença estatística não significativa; resultados de germinação: letras minúsculas = elementos individuais; letras maiúsculas = misturas binárias; numeros romanos = misturas ternárias; resultados biomassa úmida = símbolos; número da replicata (1, 2 e 3) = CE50 similares entre si; dois ou mais números (123, 12, 13, 23) = semelhante à outra replicata, UT – Unidade Tóxica, Aditivo, UT = 1, Sinérgico, UT > 1 e Antagonico, UT < 1 (PANOUILLÈRES *et al.*, 2007); ---- - ensaios não realizados ou dados não realizados.

Elementos e misturas	Germinação (mg.kg ⁻¹)			Misturas		Biomassa úmida (g.kg ⁻¹)		
	CE50	ICI (95%)	ICS (95%)	Unidade Tóxica	Interação	CI50	ICI (95%)	ICS (95%)
Samário	917,35 ^{a1}	848,63	991,63	----	----	78,50 ^{*1}	73,59	83,11
Lantânio	832,65 ^{a1,b1}	747,33	927,70	----	----	61,39 ^{#1}	58,25	66,82
Neodímio	753,02 ^{b2}	678,24	836,05	----	----	80,32 ^{*2}	77,67	83,30
Sm + La (1:1)	810,94 ^{A1}	748,47	878,62	0,93	Aditiva	66,59 ^{\$1}	63,93	70,66
Sm + La (1:2)	680,39 ^{B1}	622,99	743,08	0,79	Aditiva	69,46 ^{\$2}	66,73	71,38
Sm + La (2:1)	766,18 ^{A1,B2}	683,73	858,56	0,86	Aditiva	68,14 ^{\$3}	66,03	70,89
Sm + Nd (1:1)	637,30 ^{C1}	585,16	694,08	0,77	Aditiva	69,00 ^{@1}	65,56	71,73

Sm + Nd (1:2)	757,99 ^{D1}	692,51	829,65	0,95	Aditiva	64,23 ^{@12}	60,27	70,06
Sm + Nd (2:1)	663,94 ^{C2,D1}	599,10	735,80	0,78	Aditiva	60,57 ^{@23}	59,43	62,73
Nd + La (1:1)	849,77 ^{E1}	766,28	942,35	1,07	Aditiva	67,35 ⁺¹	65,08	69,79
Nd + La (1:2)	838,66 ^{E2}	770,41	912,96	1,04	Aditiva	98,90 ⁼¹	90,19	145,71
Nd + La (2:1)	904,73 ^{E3}	795,87	1028,49	1,16	Aditiva	66,10 ⁺¹³	64,41	69,30
Sm + La + Nd								
1:1:1	776,98 ^{I1}	712,44	847,37	0,937	Aditiva	82,89 ^{&1}	77,93	88,16
Sm + La + Nd								
1:2:1	802,55 ^{I2}	735,06	876,22	0,967	Aditiva	82,66 ^{&1-7}	77,76	89,79
Sm + La + Nd								
1:1:2	800,16 ^{I3}	732,79	873,71	0,990	Aditiva	74,55 ^{&123567}	71,03	80,00
Sm + La + Nd								
2:1:1	752,30 ^{I4}	693,58	815,99	0,886	Aditiva	96,97 ^{&124567}	82,88	121,57
Sm + La + Nd								
1:2:2	599,28 ^{J1}	539,09	666,18	0,737	Aditiva	82,27 ^{&1-7}	71,21	92,86
Sm + La + Nd								
2:1:2	617,86 ^{I14,J2}	524,26	728,16	0,746	Aditiva	137,50 ^{&1-7}	82,35	1223,53
Sm + La + Nd								
2:2:1	626,19 ^{I4,J3}	556,51	704,59	0,740	Aditiva	93,61 ^{&1-7}	87,16	118,44

Tabela S2. Análise estatística da relação entre germinação de sementes e biomassa de plântulas e as concentrações-teste, em ensaio de germinação de sementes de *Lactuca sativa* em substrato artificial (SA) e substrato argissolo vermelho amarelo (PVA).

Elementos e misturas	Parâmetro	SA		PVA	
		r ²	p	r ²	p
Samário	germinação	0,981	0,001***	0,787	0,018**
	biomassa	0,514	0,173	0,526	0,103
Lantânio	germinação	0,962	0,003***	0,922	0,002***
	biomassa	0,689	0,082	0,089	0,565
Neodímio	germinação	0,978	0,001***	0,963	0,001***
	biomassa	0,363	0,206	0,596 ¹	0,072
Sm + La (1:1)	germinação	0,985	0,001***	0,878	0,006***
	biomassa	0,545	0,154	0,519	0,106
Sm + La (1:2)	germinação	0,932	0,01**	0,948	0,001***
	biomassa	0,433	0,227	0,609	0,067
Sm + La (2:1)	germinação	0,978	0,001***	0,881	0,005***
	biomassa	0,3629	0,2056	0,5532	0,090
Sm + Nd (1:1)	germinação	0,963	0,001***	0,939	0,001***
	biomassa	0,353	0,214	0,775	0,021
Sm + Nd (1:2)	germinação	0,976	0,0002***	0,987	0,000**
	biomassa	0,236	0,329	0,660	0,049*
Sm + Nd (2:1)	germinação	0,942	0,01**	0,928	0,002***
	biomassa	0,227	0,339	0,752	0,025*
Nd + La (1:1)	germinação	0,990	0,0004***	0,938	0,002***
	biomassa	0,593 ¹	0,073	0,722	0,032*
Nd + La (1:2)	germinação	0,977	0,001***	0,939	0,001***
	biomassa	0,472	0,132	0,856	0,008*
Nd + La (2:1)	germinação	0,986	0,001***	0,895	0,004***
	biomassa	0,282	0,278	0,913	0,003*
Sm + La + Nd 1:1:1	germinação	0,989	0,000**	0,955	0,001***
	biomassa	0,437	0,153	0,697	0,039*

Sm + La + Nd 1:2:1	germinação	0,987	0,000**	0,902	0,004***
	biomassa	0,374	0,197	0,899	0,004***
Sm + La + Nd 1:1:2	germinação	0,981	0,0001***	0,941	0,001***
	biomassa	0,386	0,188	0,667	0,047*
Sm + La + Nd 2:1:1	germinação	0,981	0,0001***	0,833	0,011**
	biomassa	0,659	0,049*	0,659	0,049*
Sm + La + Nd 1:2:2	germinação	0,981	0,0001***	0,951	0,001***
	biomassa	0,443	0,149	0,721	0,032*
Sm + La + Nd 2:1:2	germinação	0,940	0,0014***	0,940	0,0014***
	biomassa	0,509 ^J	0,111	0,509	0,111
Sm + La + Nd 2:2:1	germinação	0,943	0,0012***	0,992	0,000***
	biomassa	0,152	0,445	0,969	0,0004***

¹ - dados transformados para atingir a normalidade; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$,
*** $p < 0,001$.

Tabela S3 - Resultados de ensaios de plântulas com sementes de *Lactuca sativa* em substrato argissolo vermelho amarelo (PVA), expostas a concentrações-teste de samário, lantânio e neodímio, individualmente e em misturas de dois e três elementos, biomassa de parte aérea (epicótilo + folhas primárias) e tipo de efeito observado nas misturas. ICI (95%) – intervalo de confiança inferior a 95%; ICS (95%) – intervalo de confiança superior a 95%. Letras e símbolos iguais = diferença estatística não significativa; resultados de germinação: letras minúsculas = elementos individuais; letras maiúsculas = misturas binárias; numeros romanos = misturas ternárias; resultados biomassa úmida = símbolos; número da replicata (1, 2 e 3) = CE50 similares entre si; dois ou mais números (123, 12, 13, 23) = semelhante à outra replicata, UT – Unidade Tóxica, Aditivo, UT = 1, Sinérgico, UT > 1 e Antagonico, UT < 1 (PANOUILLÈRES *et al.*, 2007); ---- - ensaios não realizados ou dados não realizados; . ---- - ensaios não realizados ou dados não realizados. nc – não calculado.

Elementos e misturas	Germinação (mg.kg ⁻¹)			Misturas		Biomassa úmida (g.kg ⁻¹)		
	CE50	ICI (95%)	ICS (95%)	Unidade Tóxica	Interação	CI50 (mg.kg ⁻¹)	ICI (95%)	ICS (95%)
Samário	700,06 ^a	690,41	709,84	----	----	617,80	603,24	629,52
Lantânio	300,43 ^b	271,38	332,60	----	----	nc	nc	nc
Neodímio	478,10 ^c	433,74	526,99	----	----	857,06	nc	nc
Sm + La (1:1)	503,10 ^{A1}	470,21	538,29	1,20	Aditiva	605,18 ^{\$1}	362,14	684,99
Sm + La (1:2)	325,16 ^{B1}	273,60	386,43	0,88	Aditiva	393,98 ^{\$2}	269,11	632,25
Sm + La (2:1)	541,29 ^{A2}	485,06	604,04	1,12	Aditiva	860,97 ⁼¹	773,49	958,28
Sm + Nd (1:1)	828,42 ^{C1}	748,88	916,41	1,46	Aditiva	894,49 ^{@1}	784,03	1035,02
Sm + Nd (1:2)	791,58 ^{C2}	725,17	864,08	1,48	Aditiva	854,33 ^{@2}	716,33	1110,30

Sm + Nd (2:1)	799,58 ^{C3}	745,86	857,18	1,32	Aditiva	900,00 ^{@3}	743,05	1341,39
Nd + La (1:1)	626,72 ^{D1}	469,66	836,29	1,70	Sinérgica	991,17 ⁻¹	775,32	1136,55
Nd + La (1:2)	817,06 ^{D12}	760,81	877,47	2,38	Sinérgica	928,08 ⁻²	729,62	1127,74
Nd + La (2:1)	607,19 ^{D13}	564,52	653,09	1,52	Sinérgica	725,91 ⁻³	620,95	982,58
Sm + La + Nd								
1:1:1	836,65 ^{E1}	772,83	905,74	1,910	Sinérgica	1103,90 ^{&1}	1008,00	1218,39
Sm + La + Nd								
1:2:1	581,59 ^{F1}	536,77	630,15	1,480	Aditive	737,32 ^{&2}	540,54	1017,25
Sm + La + Nd								
1:1:2	420,72 ^{F2}	250,54	706,49	0,940	Aditive	858,60 ^{&123567}	705,28	1052,07
Sm + La + Nd								
2:1:1	540,95 ^{F3}	375,33	779,65	1,119	Aditive	621,91 ^{&245}	618,51	632,81
Sm + La + Nd								
1:2:2	1008,34 ^{I1}	927,37	1096,38	2,474	Sinérgica	703,38 ^{&23456}	575,50	914,12
Sm + La + Nd								
2:1:2	785,39 ^{E1,F3,J1}	713,01	865,13	1,629	Sinérgica	917,16 ^{&123567}	747,19	1108,24
Sm + La + Nd								
2:2:1	970,16 ^{E1,,I1,K1}	863,04	1090,58	2,252	Sinérgica	1055,79 ^{&1367}	889,86	1168,18
