



# **Presença de Nanopartículas no Ambiente Aquático: Avaliação Ecotoxicológica**

Natalia Colonese Fernandes

Monografia em Engenharia Química

Orientadoras

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc

Sarah Dario Alves Daflon, D. Sc

Janeiro de 2018

# **PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS NO AMBIENTE AQUÁTICO: AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

*Natalia Colonese Fernandes*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

---

Prof. Ana Maria Rocco, D. Sc.

---

Alyne Moraes Costa, M. Sc.

---

Verônica Ramiro Amorim

Orientado por:

---

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

---

Sarah Dario Alves Daflon, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2018

Fernandes, Natalia Colonese.

Presença de nanopartículas no ambiente aquático: avaliação ecotoxicológica / Natalia Colonese Fernandes, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xiv, 109 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos e Sarah Dario Alves Daflon

1. Ecotoxicidade. 2. Nanotecnologia. 3. Efluente. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Juacyara Carbonelli Campos. 6. Sarah Dario Alves Daflon. I. Título.

Dedico a formação em Engenharia Química,  
concretizada, por fim, através deste trabalho, aos meus pais,  
por todo apoio, compreensão e paciência ao longo desses anos.

“Sonhar pequeno dá o mesmo trabalho  
que sonhar grande.”

## AGRADECIMENTOS

Impossível agradecer todo suporte e compreensão dos esforços necessários para que eu concluísse a graduação e terminasse de escrever a Monografia. Foram longos anos de muito estudo e dedicação, que com certeza teriam sido muito mais difíceis se não fosse o apoio incessante dos meus queridos e únicos pais, Rosemberg e Lucia. Mãe, obrigada por todas as palavras delicadas de apoio e carinho, pai, obrigada pelos empurrões e objetividade, que juntos me ajudaram a ser quem eu sou hoje e a concluir esta Monografia e essa graduação em Engenharia Química.

Ao meu namorado, Diego, e a seus pais, por compreenderem a etapa pela qual eu estava passando, me apoiarem e me incentivarem a escrever e a estudar. À minha grande família, que entendeu minha ausência sempre me proporcionando muito carinho e incentivos.

Às minhas amigas, que continuam firmes e fortes comigo, algumas desde a infância, outras que fiz durante o colégio, o intercâmbio e a faculdade, mesmo eu estando às vezes ausente por conta dos estudos e trabalhos, sempre me incentivando a ter perseverança, mas também a curtir bons momentos da vida.

À minha maravilhosa ex-chefe Verônica Ramiro Amorim, por toda sintonia que sempre tivemos uma com a outra, os conselhos e por ter “estendido o primeiro chapéu” para a minha carreira profissional, principalmente em uma área pela qual sou apaixonada: meio ambiente.

Às minhas orientadoras Juacyara Carbonelli Campos e Sarah Dario Alves Daflon por toda compreensão da minha correria, pela não desistência e por toda orientação e disposição ao longo deste trabalho.

Agradeço principalmente a Deus, a Santo Antônio e a todos que tenham me ajudado na minha formação de alguma maneira.

Finalmente, um obrigado especial às minhas duas avós: Lourdes e Therezinha, minhas grandes preciosidades. Uma demonstrando a garra física e a objetividade na resolução de problemas, a outra, a força do pensamento e a inteligência da mente, formando em mim um modelo de pessoa que venho tentando ser.

Resumo da monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química.

## **PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS NO AMBIENTE AQUÁTICO: AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

Natalia Colonese Fernandes

Janeiro, 2018

Orientadoras: Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Sarah Dario Alves Daflon, D. Sc

A nanotecnologia vem crescendo cada vez mais, com aplicações em diversas áreas como saúde, alimentação, energia, meio ambiente e tecnologia. Os investimentos em pesquisa e desenvolvimento aumentaram, devido aos benefícios trazidos por essa ciência. Pouco é discutido e pesquisado sobre os efeitos adversos desta tecnologia que trabalha em escala nanométrica. O presente trabalho visa discutir a liberação de nanopartículas em águas superficiais, que, não sendo completamente removidas dos processos de tratamento de esgoto e efluentes, acabam entrando no ecossistema aquático, afetando corpos hídricos. Em uma tentativa de apresentar os danos a esse sistema, foram mostrados resultados de ensaios de ecotoxicidade aquática a organismos como algas, crustáceos e peixes, encontrando como impactos: estresse oxidativo, reprodução prejudicada, redução do tamanho, diminuição da locomoção, inflamação e lesões nas guelras, nado anormal, ruptura da parede celular, inibição do crescimento, mortalidade, entre outros. Concluiu-se que os nanomateriais mais influentes ao ecossistema aquático foram nano-Zn, nano-TiO<sub>2</sub>, nano-Ag e fulerenos, com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> majoritárias nos efluentes pré-tratamento de esgoto. Embora as concentrações tóxicas encontradas sejam bastante superiores às encontradas em águas doces, salgadas e em outros ambientes aquáticos, não devemos diminuir a preocupação acerca da liberação de nanopartículas, que podem ser alteradas de acordo com as condições do ambiente em que estão inseridas, bem como possuem efeitos nanoespecíficos que devem ser seriamente estudados. Muitas lacunas ainda existem no que tange a ecotoxicidade da nanotecnologia, principalmente a falta de uma legislação específica que regulamente e controle a emissão de tais partículas.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
Capítulo 2 – OBJETIVO GERAL .....	3
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1. NANOTECNOLOGIA .....	4
<b>3.1.1. Conceito .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.2. Histórico.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.3. Propriedade das nanopartículas.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1.4. Principais nanomateriais.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1.5. Caracterização de nanomateriais.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1.6. Aplicações .....</b>	<b>18</b>
3.2. QUALIDADE DE ÁGUAS E EFLUENTES .....	21
<b>3.2.1. Caracterização e contextualização da água.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.2. Análises qualitativas das águas residuais .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.3. Sistemas de tratamento de efluentes .....</b>	<b>27</b>
3.3. ECOTOXICIDADE AQUÁTICA .....	29
<b>3.3.1. Conceito .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.2. Organismos comumente utilizados em ensaios de ecotoxicidade .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.3. Tipos de ensaios de ecotoxicidade .....</b>	<b>35</b>
Capítulo 4 – REGULAMENTAÇÕES INTERNACIONAIS QUANTO À EMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS.....	39
Capítulo 5 – PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS NO MEIO AMBIENTE.....	44
5.1. ROTAS DE EXPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS NO MEIO AMBIENTE.....	44
<b>5.1.1. Presença de nanopartículas em efluentes .....</b>	<b>48</b>
5.2. ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS PARA MONITORAMENTO EM EFLUENTES .....	51



5.3. REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE EFLUENTES .....	55
Capítulo 6 – ECOTOXICOLOGIA DE AMOSTRAS COM NANOPARTÍCULAS .....	59
6.1. ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE MAIS UTILIZADOS PARA OS NANOMATERIAIS .....	66
6.2. EFEITO ECOTOXICOLÓGICO DAS NANOPARTÍCULAS NO ECOSSISTEMA AQUÁTICO .....	69
<b>6.2.1. Ensaio com produtores – 1º nível trófico .....</b>	<b>69</b>
<b>6.2.2. Ensaio com consumidores – 2º e 3º níveis tróficos .....</b>	<b>72</b>
<b>6.2.3. Ensaio com decompositores – 4º nível trófico.....</b>	<b>80</b>
6.3. NANOMATERIAIS MAIS TÓXICOS AO AMBIENTE AQUÁTICO .....	81
Capítulo 7 – CONCLUSÃO .....	83
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO A - DIRETIVA-QUADRO DE ÁGUAS 2000/60/EC .....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXO B - LISTA INDICATIVA DOS PRINCIPAIS POLUENTES .....</b>	<b>109</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Classificação de itens e/ou sistemas de acordo com a sua escala, - macro à nanométrica, comparando-as .....	5
<b>Figura 2</b> – Taça de Lycurgus .....	5
<b>Figura 3</b> – Financiamento por ano para pesquisas na área de nanotecnologia .....	7
<b>Figura 4</b> – Representação esquemática de assimilações de nanopartículas .....	9
<b>Figura 5</b> – Diferentes estruturas obtidas com a diminuição da escala.....	10
<b>Figura 6</b> – Fullerenos C <sub>20</sub> , à esquerda, e C <sub>60</sub> , à direita .....	11
<b>Figura 7</b> – Tipos de Nanotubos de Carbono.....	12
<b>Figura 8</b> – <i>Nanobud</i> .....	12
<b>Figura 9</b> – Diferentes tipos de nanopartículas .....	14
<b>Figura 10</b> – Distribuição do tamanho de nanopartículas de ferro pelo método MET ....	15
<b>Figura 11</b> – Método de funcionamento da técnica AFM.....	16
<b>Figura 12</b> – Imagem de uma matriz nanoestruturada obtida pela técnica de AFM.....	17
<b>Figura 13</b> – Nanomateriais em produtos comercializados, divididos por setores .....	20
<b>Figura 14</b> – Distribuição dos diferentes tipos de água no mundo .....	22
<b>Figura 15</b> – Fluxograma de uma estação convencional de tratamento de esgoto .....	28
<b>Figura 16</b> – Vista aérea de um processo de tratamento de efluente .....	28
<b>Figura 17</b> – Objetos de estudo de algumas áreas dentro da toxicologia ambiental.....	29
<b>Figura 18</b> – Um exemplo de cadeia alimentar do ecossistema aquático .....	31
<b>Figura 19</b> – Forma de uma curva típica de resposta usada para identificar a CL <sub>50</sub> para vários organismos-testes e contaminantes .....	35
<b>Figura 20</b> – Principais fontes, rotas de exposição e processos de interação das nanopartículas com o ambiente e organismos vivos .....	44
<b>Figura 21</b> – Caminhos até a emissão de nanomateriais artificiais no meio ambiente ....	45
<b>Figura 22</b> – Fluxo global de nanomateriais sintéticos em 2010 em toneladas métricas/ano.....	47
<b>Figura 23</b> – Fluxo global em toneladas métricas/a das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	47

<b>Figura 24</b> – Tratamento secundário de efluente de uma fábrica de algodão .....	57
<b>Figura 25</b> – Principais fenômenos de modificação das nanopartículas .....	59
<b>Figura 26</b> – Ilustração dos diferentes estados possíveis das nanopartículas em meios aquáticos junto com exemplos de NPs em diferentes ensaios padrões de toxicidade.....	60
<b>Figura 27</b> – Estudos de artigos baseados em nanomateriais de carbono .....	67
<b>Figura 28</b> – Porcentagem de estudos de ecotoxicidade relacionados aos nanomateriais com diferentes organismos-testes .....	68
<b>Figura 29</b> – Inibição do crescimento das microalgas <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> após uma exposição de 72 horas a nitrato de prata e nanopartículas de prata.....	71
<b>Figura 30</b> – Resultado da exposição à nanopartículas de prata por parte de embriões de <i>D. rerio</i> .....	76
<b>Figura 31</b> – Porcentagem de estudos ecotoxicológicos em diferentes nanomateriais....	82

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Aplicações da nanotecnologia em diferentes setores.....	19
<b>Tabela 2</b> – Lista dos nanomateriais representativos de produção em larga escala.....	20
<b>Tabela 3</b> – Localização e volume das diferentes fontes de água na Terra.....	22
<b>Tabela 4</b> – Padrões de Potabilidade da OMS (em mg/L ou unidade anotada) .....	24
<b>Tabela 5</b> – Características importantes que são analisadas em águas, efluentes e esgotos .....	26
<b>Tabela 6</b> – Organismos-testes utilizados em ensaios padrões de toxicidade.....	34
<b>Tabela 7</b> – Níveis de riscos associados aos rejeitos de nanopartículas em diferentes formas .....	40
<b>Tabela 8</b> – Problemas relacionados à cobertura dos nanomateriais na Diretiva-Quadro da Água 2000/60/EC .....	42
<b>Tabela 9</b> – Emissões em grama per capita por dia (g/pc/d) de nanopartículas que se destinam às plantas de tratamento de efluentes .....	49
<b>Tabela 10</b> – Resultados simulados para a Concentração Ambiental Prevista .....	53
<b>Tabela 11</b> – Indicação da disponibilidade de dados de exposição para nanomateriais que possam se encaixar em avaliações de risco na legislação da União Europeia.....	55
<b>Tabela 12</b> – Resumo dos ensaios padrões de ecotoxicidade da OECD .....	62
<b>Tabela 13</b> – Visão geral sobre os ensaios padrões de ecotoxicidade aplicados a efluentes e ambientes aquáticos.....	64
<b>Tabela 14</b> – Toxicidade de nanopartículas metálicas e metais solúveis para efeito de comparação.....	75
<b>Tabela 15</b> – Ecotoxicidade de nanopartículas em diferentes nanomateriais .....	78
<b>Tabela 16</b> – Resultado comparativo da toxicidade de macro- e nanopartículas expostas à bactéria <i>Vibrio fischeri</i> .....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>AFM</b>	Microscópio de Força Atômica
<b>AOAC</b>	Associação de Comunidades Analíticas
<b>ASTM</b>	Sociedade Americana de Testes e Materiais
<b>CE</b>	Concentração Efetiva
<b>CENO</b>	Concentração de Efeito não Observável
<b>CEO</b>	Concentração de Efeito Observável
<b>CEPA</b>	Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
<b>CL</b>	Concentração Letal
<b>CNM</b>	Nanomateriais de Carbono
<b>CNT</b>	Nanotubo de Carbono
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>ENM</b>	Nanomaterial Sintético
<b>EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<b>ETE</b>	Estação de Tratamento de Esgoto
<b>GAO</b>	Escritório de Prestação de Contas do Governo dos Estados Unidos
<b>ISSO</b>	Organização Internacional para Padronização

<b>MET</b>	Microscópio Eletrônico de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura
<b>MO</b>	Microrganismo
<b>MP</b>	Macropartícula
<b>MWNT</b>	Nanotubo de Carbono com Paredes Múltiplas
<b>NM</b>	Nanomaterial
<b>NNI</b>	Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos
<b>NP</b>	Nanopartícula
<b>NSF</b>	Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos
<b>O&amp;G</b>	Óleos e Graxas
<b>OECD</b>	Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico
<b>OMS</b>	Organização Mundial da Saúde
<b>PNP</b>	Nanopartículas Poliméricas
<b>REACH</b>	Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos
<b>STM</b>	Microscópio de Tunelamento com Varredura
<b>SWNT</b>	Nanotubo de Carbono de Parede Única
<b>UT</b>	Unidade de Toxicidade
<b>WATERRA</b>	Water Research Australia
<b>WPNM</b>	Grupo de Trabalho sobre os Nanomateriais Sintéticos

## 1. INTRODUÇÃO

Uma nanoestrutura é aquela que possui pelo menos uma de suas dimensões de tamanho menor ou igual a 100 nm. Ela pode ter uma dimensão, como filmes, duas, como fibras e tubos, e três dimensões, como nanopartículas (NPs), chamadas também de colóides (CATTANEO et al., 2009), possuindo características únicas, que as permitem serem manipuladas e sintetizadas (NOWACK; BUCHELI, 2007).

Após alguns cientistas ganharem o Prêmio Nobel de Química em estudos que envolveram nanotecnologia, essa área cresceu exponencialmente, com a produção de novos nanomateriais sintéticos para áreas diversas como cosméticos, alimentos, saúde, remediação ambiental e produção de energia (CATTANEO et al., 2009).

Com as crescentes produções e usos de nanomateriais, eles acabam, por fim, sendo descartados. Dessa forma, as nanopartículas são expostas ao meio ambiente e ao ser humano (NOWACK; BUCHELI, 2007), causando grande preocupação acerca dos seus efeitos adversos (LIU et al., 2011).

Por causa da grande lacuna de informações sobre a concentração de nanomateriais sintéticos no meio ambiente, uma vez que as tecnologias disponíveis ainda não são capazes de quantificar tais valores corretamente (RENZI; GUERRANTI, 2015), modelos que predizem a concentração de tais materiais, através da distribuição de probabilidade, tornam-se um substituto valioso para estudos de medição (GOTTSCHALK et al., 2009). Análises do ciclo de vida podem também ser usadas para desenvolver modelos conceituais de exposição às nanopartículas (ABBOTT; MAYNARD, 2010).

Visando a promoção do uso seguro e sustentável das nanopartículas, avaliações de segurança ambiental são necessárias e, para esse propósito, são demandados dados relevantes e confiáveis sobre a ecotoxicologia (SKJOLDING et al., 2016). Legislações principalmente da União Europeia e dos Estados Unidos tentam regulamentar o uso disperso e generalizado dos nanomateriais, embora encontrem ainda muitos desafios (HANSEN; GANZLEBEN; BAUN, 2011).

As principais rotas de exposição de nanopartículas no meio ambiente são através do solo, de sedimentos, da atmosfera e de sistemas aquáticos (PASCOLINO; MARCONE; JARDIM, 2010). As diferentes aplicações dos nanomateriais determinam qual cenário é mais provável para a liberação de um tipo específico deles (WATERRA, 2013).

Muitos caminhos percorridos pelos nanomateriais os levam até os sistemas de esgoto, mesmo quando em pequena porcentagem no produto, como o uso de cosméticos, cremes e detergentes, a lavagem de roupas, o uso de tintas, etc. Essas nanopartículas que são eliminadas entram na corrente de águas residuais urbanas e acabam chegando aos sistemas de tratamento de esgotos, onde uma alta porcentagem delas é removida antes de chegar ao ecossistema aquático.

Uma vez neste ecossistema, os nanomateriais são afetados pelo meio e, conseqüentemente, sofrem transformações como aglomeração, agregação e dissolução (SELCK et al., 2007), dentre outras. Tais formas terão efeitos sobre os organismos que habitam este local. Fica claro que o destino e o comportamento dos nanomateriais dependem tanto das suas propriedades físico-químicas quanto das características do ambiente que os irão receber, como pH, temperatura, concentração da matéria orgânica, força iônica, salinidade e dureza da água (SELCK et al., 2017).

Os efeitos tóxicos dos nanomateriais são ainda pouco compreendidos, sendo uma das maiores lacunas os impactos aos organismos aquáticos. Dessa forma, torna-se imprescindível a realização de ensaios de ecotoxicidade para examinar a toxicidade aos organismos aquáticos, avaliando se há diferenças entre partículas macro e nanométricas, bem como para identificar elementos mais tóxicos e propor recomendações para melhorar a avaliação dos riscos ambientais de nanopartículas (CRANE et al., 2008).

Embora os efeitos observados em peixes, microcrustáceos e algas ocorram em concentrações muito maiores (mg/L) do que as dos nanomateriais ( $\mu\text{g/L}$  ou  $\text{ng/L}$ ) em efluentes (WATERRA, 2013) o número de estudos acerca da ecotoxicidade de nanopartículas vem ganhando espaço, conforme mostrado no presente trabalho.



## **2. OBJETIVO GERAL**

Analisar até que extensão e como nanopartículas chegam ao ecossistema aquático e os efeitos por elas causados aos organismos que ali habitam.

### **2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a)** Buscar dados da legislação ambiental internacional e nacional quanto ao descarte de nanopartículas em efluentes;
- b)** Analisar dados da presença de nanopartículas em amostras ambientais, tais como águas superficiais, efluente e lodo da estação de tratamento de esgoto;
- c)** Avaliar os principais fluxos das nanopartículas em ETEs;
- d)** Levantar dados e pesquisar sobre a remoção de nanopartículas no efluente pelos processos de uma estação convencional de tratamento de esgoto;
- e)** Identificar os ensaios de ecotoxicidade mais utilizados para os nanomateriais;
- f)** Obter dados sobre o efeito ecotoxicológico das nanopartículas em amostras ambientais, principalmente ao ecossistema aquático, avaliando-os.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. NANOTECNOLOGIA**

##### **3.1.1. Conceito**

A Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos (NNI) define nanotecnologia como a ciência realizada em uma escala de 1 a 100 nanômetros. Para eles, ela se refere ao estudo e à aplicação de partículas extremamente pequenas, que juntas podem ser utilizadas em todos os campos da ciência (NNI, 2017).

É possível trabalhar a nível molecular nesta escala, segundo a Fundação Nacional de Ciência (NSF), visto que o pequeno tamanho destas partículas permite o estudo, a criação e utilização de novos materiais, dispositivos e sistemas com propriedades e funções diferentes daqueles até então conhecidos (ROCO, 2005).

Novas propriedades físico-químicas e uma grande quantidade de aplicações diferenciadas resultaram dos estudos dessas nanopartículas. Pesquisas aprofundadas levaram ao rápido e intenso desenvolvimento da nanotecnologia, que se espalhou pelos setores acadêmico, industrial e laboratórios, despertando grande interesse comercial e científico (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Uma grande oportunidade surgiu com o advento desta tecnologia: a capacidade de controlar as estruturas e as propriedades dos materiais e de sistemas em escala nanométrica. Devido ao seu tamanho, as nanopartículas conseguem atuar como uma ponte entre materiais em escala micro ou macrométrica e estruturas moleculares ou atômicas, desde um único átomo até pequenos grupos deles, possibilitando sua manipulação e caracterização (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2002).

A Figura 1 mostra a diferença entre as escalas, exemplificando com itens, sistemas ou organismos conhecidos.

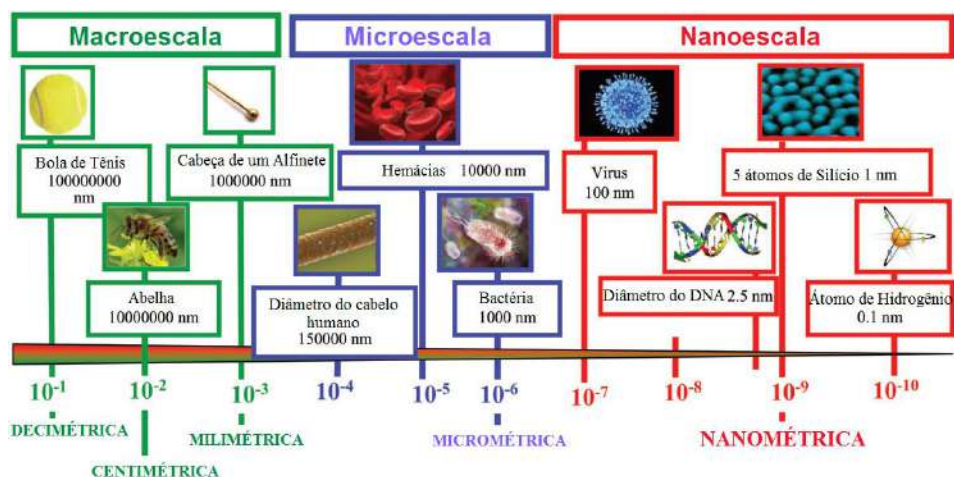


Figura 1: Classificação de itens e/ou sistemas de acordo com a sua escala, da macro à nanométrica, comparando-as. Adaptado de Wilczewska et al. (2012).

### 3.1.2. Histórico

Apesar de não ser sabido com exatidão quando os nanomateriais começaram a ser utilizados, têm-se exemplos de seu uso desde a antiguidade. No século IV a.C., vidraceiros romanos já fabricavam vidros utilizando materiais em nanoescala (POOLE JR.; OWENS, 2003).

Atualmente peça do Museu Britânico em Londres, a Taça de Lycurgus, exposta na Figura 2, é um exemplo de artefato produzido na antiguidade com nanopartículas de prata e ouro. Ela retrata a morte do Rei Lycurgus e sua cor muda do verde ao vermelho com a incidência de luz (POOLE JR.; OWENS, 2003).



Figura 2: Taça de Lycurgus. Adaptado de Bright Side (2017).

Como outro exemplo, têm-se os vitrais de igrejas da época medieval. Os vidraceiros adicionavam partículas de ouro e prata de tamanhos e formas variadas, para obter diferentes cores de vidro. No entanto, a estrutura e o conhecimento acerca desses

materiais eram desconhecidos por eles na época (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Para Ian Freestone do Instituto de Arqueologia da Universidade *College London*, esses vidraceiros e outros artesões que utilizavam nanopartículas em suas obras eram altamente capacitados, porém não eram nanotecnologistas, pois não sabiam que estavam trabalhando em nanoescala (DAW, 2012).

A importância de *clusters* ou grupos de materiais foi somente reconhecida pelo químico irlandês Robert Boyle em 1661, em seu trabalho intitulado *Sceptical Chymist*. Não só ele questionou a teoria de Aristóteles de que a matéria seria composta pelos quatro elementos terra, fogo, ar e água, como sugeriu a combinação de pequenas partículas de matéria de várias maneiras diferentes, de modo a formar corpúsculos (POOLE JR.; OWENS, 2003).

Michael Faraday publicou um artigo, em 1857, em que discutia como partículas metálicas eram responsáveis pela mudança nas colorações dos vidros das janelas de igrejas. Ele acabou identificando a natureza dessas partículas de metais nanométricos (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

No entanto, foi Gustav Mie o primeiro a explicar a dependência do tamanho e do tipo de metal com a cor dos vitrais, sendo seu artigo publicado no periódico alemão *Annalen der Physik* em 1908 (POOLE JR.; OWENS, 2003).

O físico Richard P. Feynman apresentou, em dezembro de 1959, uma palestra no encontro anual da Sociedade Americana de Física, denominada “*There’s Plenty of Room at the Bottom – An Invitation to Enter a New Field of Physics*”. O discurso introduzia a manipulação da matéria e especulava sobre a possibilidade da existência de materiais nanométricos, bem como do potencial deles (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Ele propôs manipular átomos individualmente, de forma a obter novas estruturas pequenas com propriedades bastante diferentes. E esta proposição foi, de fato, posteriormente realizada com o uso do microscópio de tunelamento com varredura (STM) (POOLE JR.; OWENS, 2003). Porém os cientistas da época não se convenceram dessas especulações, de forma que Richard P. Feynman ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1965, por suas contribuições para a eletrodinâmica quântica (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

O termo “nanotecnologia” foi utilizado pela primeira vez em 1974, por Nario Taniguchi, para descrever os materiais com escala menor que um micrometro. Eric

Drexler, em seu livro *Engines of Creation*, de 1986, incentivou a popularização de tal termo, ao dissertar sobre a construção de novas estruturas com nível molecular de precisão, átomo por átomo, caracterizando uma nova forma de sintetizar materiais (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

A descoberta de microscópios de alta resolução impulsionou enormemente o estudo acerca dos materiais em escala nanométrica, por possibilitar sua visualização e medição (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Segundo Poole Jr. e Owens (2003) a partir dos anos 1980 foi notada uma crescente nos investimentos gastos em pesquisas e no desenvolvimento da nanotecnologia, graças ao surgimento de apropriados métodos de fabricação e observação de nanoestruturas, como lasers de alta potência, o microscópio de tunelamento com varredura (STM) e o microscópio de força atômica (AFM). Eles auxiliaram na visualização, caracterização e manipulação atômica das nanoestruturas (POOLE JR.; OWENS, 2003).

Em 1996, lideradas pela Fundação Nacional de Ciência, agências do governo dos Estados Unidos realizaram um estudo para avaliar o status mundial atual das tendências, pesquisas e desenvolvimentos acerca da nanociência e da nanotecnologia. A partir das recomendações obtidas, o governo americano se comprometeu a financiar e a estabelecer a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia (POOLE JR.; OWENS, 2003), conforme pode-se observar na Figura 3.



Figura 3: Financiamento por ano para pesquisas na área de nanotecnologia.

NNI: Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos. Adaptado de Stix (2001).

### 3.1.3. Propriedades das nanopartículas

Existem três características principais das nanopartículas, que as diferenciam das demais e acabam justificando tamanho estudo e desenvolvimento em torno delas. São

elas: a pequena dimensão, a capacidade de controlar atributos físico-químicos de estruturas moleculares e a propriedade de combinação, isto é, elas conseguem se aglutinar para formar estruturas maiores – os nanomateriais (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Materiais exibem, de fato, propriedades superiores quando em escala nanométrica. Para aplicações similares, os nanomateriais apresentam um melhor desempenho do que os materiais em escala macroscópica (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Segundo a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos, as propriedades dos nanomateriais são bastante diferenciadas daquelas dos materiais em larga escala, que podem ser visualizados sem a necessidade de microscópios especiais. Tais propriedades se tornam dependentes do tamanho das partículas na escala nanométrica, onde o efeito da mecânica quântica prevalece sobre a mecânica clássica (NNI, 2017).

Quando o tamanho das partículas está na escala nanométrica, propriedades como fluorescência, permeabilidade magnética, ponto de fusão, reatividade química e condutividade elétrica, se tornam dependentes de tal tamanho (NNI, 2017). Grandes sistemas de nanopartículas apresentam também maiores densidades, resultando em novos conceitos de dispositivos eletrônicos, como circuitos menores e mais rápidos, com novas funções sofisticadas e com baixo consumo de energia (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

De acordo com AI et al. (2011), ao reduzir o tamanho das partículas nanométricas, têm-se o aumento da sua área superficial. Desse modo, fica mais fácil para as moléculas aderirem à superfície, o que significa que tais partículas em escala nanométrica se tornaram mais reativas. Elas apresentam, então, maior relação superfície/volume, de forma que efeitos que ocorrem na superfície se tornam bem mais significantes (AI et al., 2011).

Tem-se, ainda, uma influência maior do movimento browniano em escalas menores, como a nanométrica. Este movimento molecular aleatório se torna importante, por representar uma peça chave no comportamento térmico das suspensões de fluidos de nanopartículas (JANG; CHOI, 2004).

Com relação à capacidade de combinação das nanopartículas, a nanociência não está mais focada simplesmente na síntese de componentes individuais, mas justamente na assimilação dos mesmos em grandes sistemas de NPs e em materiais

nanoestruturados (GRZYBOWSKI et al., 2009). A Figura 4 exemplifica duas maneiras diferentes pelas quais as nanopartículas são capazes de se assimilar.

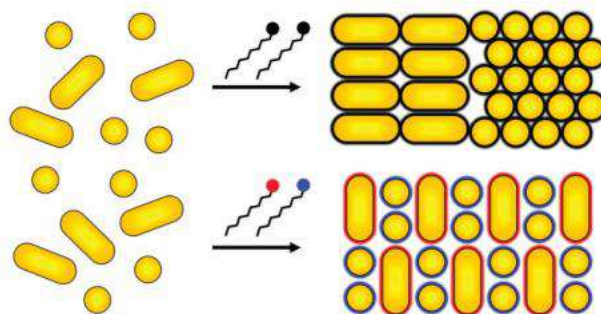


Figura 4: Representação esquemática de assimilações de nanopartículas. Fonte: Grzybowski et al. (2009).

Dentre as aplicações de sucesso da combinação de nanopartículas, estão biossensores ultra-sensíveis, nanofios extremamente condutores de altura uniforme e arranjos de nanopartículas bidimensionais com propriedades eletrônicas únicas (GRZYBOWSKI et al., 2009). A nanotecnologia dispõe de dispositivos com propriedades de biorreconhecimento, ajudando no estudo de processos bioquímicos e a manipular células vivas a nível molecular (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

De maneira geral, a diminuição do tamanho das partículas tem uma influência positiva sobre as propriedades termodinâmicas, ópticas, mecânicas, eletromagnéticas, a reatividade química, a solubilidade e a condutividade elétrica (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

#### 3.1.4. Principais nanomateriais

Os nanomateriais podem ser classificados, também, de acordo com a quantidade de dimensões em nanoescala que eles possuem. Daí decorrem, por exemplo, os filmes nanométricos, com apenas uma dimensão nesta escala, as fibras e tubos, com duas, e com todas as três menores que 100 nanômetros, encontram-se as nanopartículas (CATTANEO et al., 2009).

Em escala tão pequena, a natureza quântico-mecânica da física se torna presente, de forma a proporcionar mudanças nas propriedades dos materiais. Justamente por conta disso, pode-se utilizar o termo ‘quântico’ para classificar nanoestruturas (POOLE JR.; OWENS, 2003).

Conforme o tamanho ou a dimensão de um material é continuamente reduzido da macro para a nanoescala, mudanças bruscas podem ocorrer nas suas propriedades. Se uma dimensão é reduzida para a escala nanométrica, enquanto as outras duas continuam grandes, obtêm-se um poço quântico; com a diminuição de duas dimensões, têm-se um fio quântico, com estrutura bem diferente do primeiro; o caso extremo em que todos os três comprimentos de uma nanoestrutura tridimensional estão em nanoescala é chamado de ponto quântico (POOLE JR.; OWENS, 2003), conforme demonstrado na Figura 5.

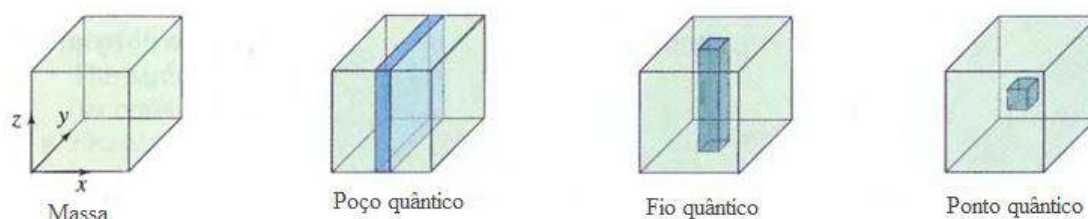


Figura 5: Diferentes estruturas obtidas com a diminuição da escala. Adaptado de Bradley (2015).

Há ainda vários tipos de nanomateriais criados pelo homem, como metais, óxidos metálicos, materiais semicondutores, *nanosheets*, nanomateriais à base de carbono, nanotubos inorgânicos e muitos outros (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Os materiais à base de carbono consistem majoritariamente de carbono e possuem, normalmente, a forma de esferas vazias ou elipsoides, sendo chamados de fulerenos, ou a forma de tubos, com estrutura cilíndrica, representando os nanotubos de carbono (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Segundo Varghese e Balakrishna (2012), os fulerenos consistem de anéis hexagonais e pentagonais de átomos de carbono em forma de tubos esféricos ou elipsoidais, exibindo propriedades como supercondutividade e resistência ao calor, além de serem quimicamente não reativos e solúveis em muitos solventes. Qualquer cadeia de carbono fechada, como em uma gaiola, é chamada de fulereno, uma forma alotrópica do carbono (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

De acordo com Varghese e Balakrishna (2012), o fulereno  $C_{60}$ , ou fulereno Buckminster, possui uma configuração esférica, semelhante à de uma bola de futebol, com diâmetro de aproximadamente 1 nm, consistindo de sessenta átomos de carbono, arrumados em vinte hexágonos e doze pentágonos. Na verdade, os fulerenos esféricos são chamados de *buckyballs*, tendo sua menor estrutura apenas doze pentágonos: o  $C_{20}$ .



Os maiores *buckyballs* são denotados por  $C_{2n}$ , onde  $n = 12, 13, 14\dots$  e possuem formas não isomórficas (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012). A Figura 6 apresenta a estrutura dos fulerenos  $C_{20}$  e  $C_{60}$ , respectivamente.

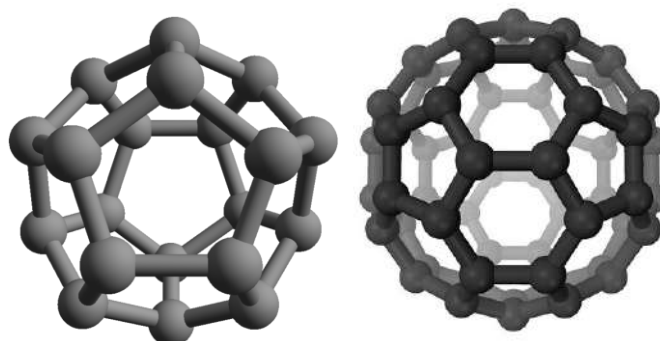


Figura 6: Fulerenos  $C_{20}$ , à esquerda, e  $C_{60}$ , à direita. Fonte: Coelho (2013).

Conforme Wilczewska et al. (2012), outra forma alotrópica do carbono, os nanotubos de carbono (CNTs) correspondem aos fulerenos cilíndricos. Eles são caracterizados pela sua arquitetura, sendo formados por uma única parede (SWNT – “*single walled nanotube*”), consistindo de um tubo cilíndrico, ou múltiplas paredes (MWNT – “*multi walled nanotube*”), com vários tubos concêntricos (WILCZEWSKA et al., 2012).

Segundo Zarbin (2007), a parede dos CNTs é composta por folhas de grafeno, que consistem em arranjos bidimensionais de átomos de carbono  $sp^2$  em forma de hexágonos, cujo empilhamento origina a estrutura do grafite. As propriedades dos nanotubos de carbono estão diretamente relacionadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno (ZARBIN, 2007).

Os nanotubos de carbono possuem uma área superficial grande e podem apresentar, quando com nanoestrutura perfeita, excelente condutividade eletrônica e térmica (WILCZEWSKA et al., 2012), forças de tração bastante elevadas, bem como flexibilidade ao longo de seus eixos (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012). Como a ligação C-C em estruturas de grafite é uma das mais fortes da natureza, os CNTs são uma das estruturas mais robustas conhecidas, apresentando alta resistência mecânica e à ruptura quando dobrados ou torcidos (ZARBIN, 2007).

Ainda segundo Zarbin, apesar de serem bastante resistentes, os nanotubos de carbono possuem baixa densidade, sendo leves; eles são, ainda, resistentes à oxidação e à temperatura. Devido à tanta característica excepcional, eles possuem grande número

de aplicações tecnológicas, justificando sua denominação como materiais estratégicos (ZARBIN, 2007). Os dois tipos de nanotubos de carbono são mostrados na Figura 7.

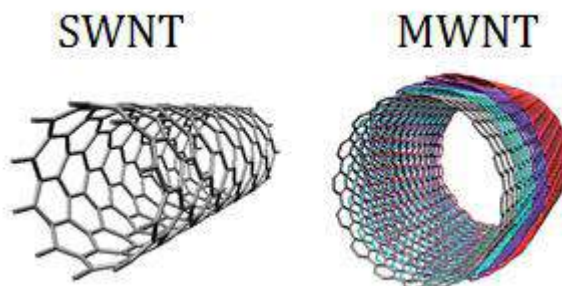


Figura 7: Tipos de Nanotubos de Carbono. Fonte: RIT (2017).

A combinação de fulerenos com nanotubos de carbono resulta no chamado *nanobud*, exibido na Figura 8. Ele possui as propriedades desses dois alótropos do carbono, apresentando excelente capacidade de armazenar lítio ou hidrogênio, reatividade catalítica e propriedades mecânicas melhoradas (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

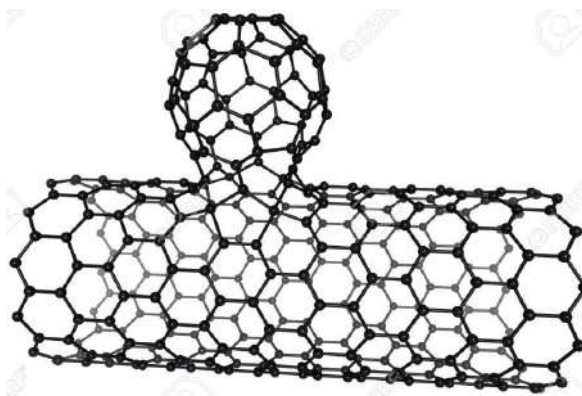


Figura 8: *Nanobud*. Fonte: Owen (2017).

Os nanotubos inorgânicos são, em geral, bastante resistentes ao choque e possuem melhores atividades catalíticas e capacidade de armazenar energia, como de hidrogênio e de lítio. Dentre eles, estão aqueles à base de óxido, como o  $\text{TiO}_2$  (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

De acordo com Varghese e Balakrishna (2012), têm-se ainda as nanocascas, ou *nanoshells*, que são um novo tipo de nanopartículas, em forma de bola, cujo núcleo é composto por uma substância não condutora, como a sílica, e o mesmo é envolto por uma camada extremamente fina de metal, como ouro ou prata. Ainda segundo Varghese e Balakrishna (2012), suas propriedades ópticas variam com o tamanho do núcleo e da

casca, de forma que é possível obter uma gama de cores diferentes modificando suas dimensões. As nanocascas são mais utilizadas na área médica, por poderem ser injetadas seguramente dentro do corpo (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Para Wilczewska et al. (2012), outros tipos de nanopartículas podem ser encontrados, como os lipossomos, que são vesículas esféricas compostas de fosfolípídios e esteroides. Eles possuem, geralmente, tamanho entre 80 e 300 nm, apesar da maioria não ser mais nanopartícula, por ser maior que 100 nm, e são empregados como uma forma de aumentar a solubilidade de alguns medicamentos, melhorando suas características farmacocinéticas (WILCZEWSKA et al., 2012).

Nanopartículas poliméricas (PNPs) são também utilizadas na área da medicina. Segundo Wilczewska et al. (2012), medicamentos/drogas podem ser imobilizados na sua superfície após uma reação de polimerização ou encapsulados durante uma das etapas de polimerização. Elas são obtidas a partir de polímeros sintéticos, como a poli(acrilamida) e o poli(acrilato), ou de polímeros naturais, como a albumina e o DNA, sendo classificadas em biodegradáveis e não-biodegradáveis (WILCZEWSKA et al., 2012).

Conforme McCarthy et al. (2014), com um núcleo hidrofóbico e a superfície hidrofílica, as micelas formam estruturas esferoidais estáveis em meio aquoso. Ainda segundo McCarthy et al. (2014), essas partículas manométricas, de 10 a 100 nm, são capazes de atuar em resposta à pH, temperatura, luz e ultrassom. Os dendrímeros também possuem uma configuração esferoidal em meio aquoso, sendo composto por unidades repetitivas de moléculas ramificadas, que formam camadas radiais em torno do seu centro. (MCCARTHY et al., 2014).

A Figura 9 exemplifica diferentes tipos de nanopartículas abordados, dentre outros.

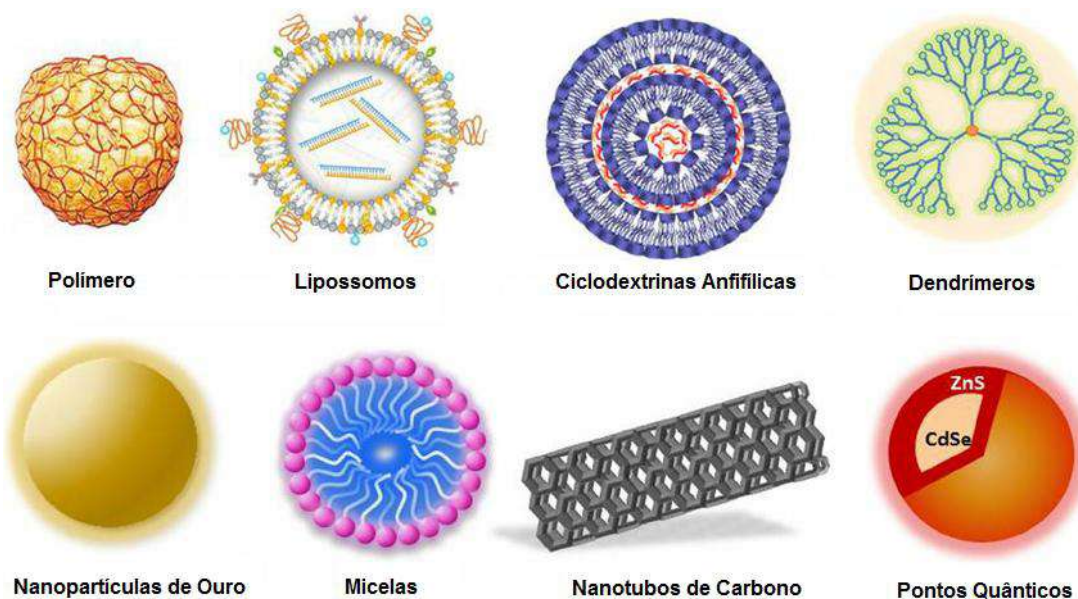


Figura 9: Diferentes tipos de nanopartículas. Adaptado de McCarthy et al. (2014).

### 3.1.5. Caracterização de nanomateriais

A partir dos anos 1980 surgiram diversos tipos de microscópios que ajudaram muito a alavancar o desenvolvimento da nanotecnologia. Microscópio de tunelamento com varredura (STM), microscópio de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e o microscópio eletrônico de varredura (MEV) são exemplos de técnicas muito utilizadas para determinar certas características dos nanomateriais e nanoestruturas (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Segundo Poole Jr. e Owens (2003), a determinação do tamanho das nanopartículas é realizada de modo mais direto pelo método da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os feixes de elétrons não só produzem imagens da superfície das nanopartículas, como também fornecem informações sobre a sua cristalografia (POOLE JR.; OWENS, 2003).

O microscópio eletrônico de transmissão possui alta resolução, devido ao pequeno comprimento de onda de Broglie dos elétrons. Ele é capaz de capturar pequenos detalhes, até mesmo uma única coluna de átomos (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

A distribuição do tamanho das nanopartículas pelo método de microscopia eletrônica de transmissão para o ferro é exibida na Figura 10.

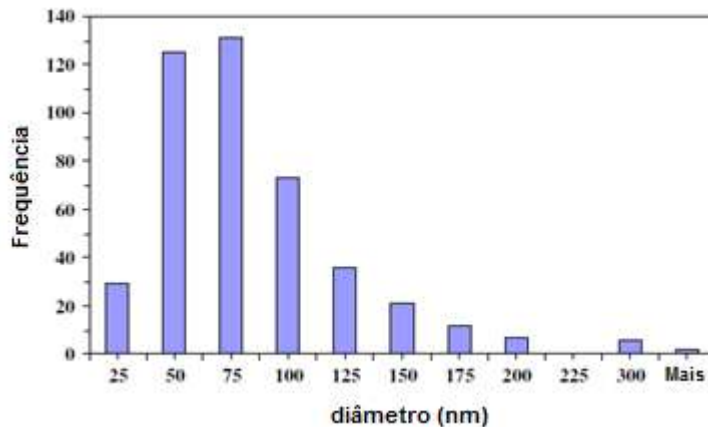


Figura 10: Distribuição do tamanho de nanopartículas de ferro pelo método MET.

Fonte: Sun et al. (2006).

Para Poole Jr. e Owens (2003), uma maneira diferente de determinar o tamanho das nanopartículas, daquelas acima de 2 nm, é utilizando um raio laser monocromático espalhado em um ângulo particular – normalmente 90°. Este método determina ainda a concentração da partícula e o seu índice de refração. A espectroscopia de massa é a ideal para determinar partículas com tamanho inferior a 2 nm (POOLE JR.; OWENS, 2003).

Outro tipo de microscopia importante para a nanotecnologia é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que escaneia a superfície do material com um feixe de elétrons (POOLE JR.; OWENS, 2003). Esse método é bastante utilizado para caracterizar nanoestruturas, associado com outras técnicas, por fornecer informações morfológicas da superfície da amostra e ainda provir informações quanto à sua topografia, tais como relacionadas à sua estrutura e morfologia (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

De acordo com Poole Jr. e Owens (2003), os outros dois microscópios, o de força atômica (AFM) e o de tunelamento com varredura (STM), também mostram defeitos estruturais na superfície dos materiais, bem como outras características de sua topografia. A diferença principal entre a técnica de STM e a de AFM, é que a primeira monitora a corrente de tunelamento elétrico, enquanto a segunda mede a força exercida entre a superfície e a ponta da sonda (POOLE JR.; OWENS, 2003).

A Figura 11 demonstra o funcionamento da técnica de microscopia de força atômica.

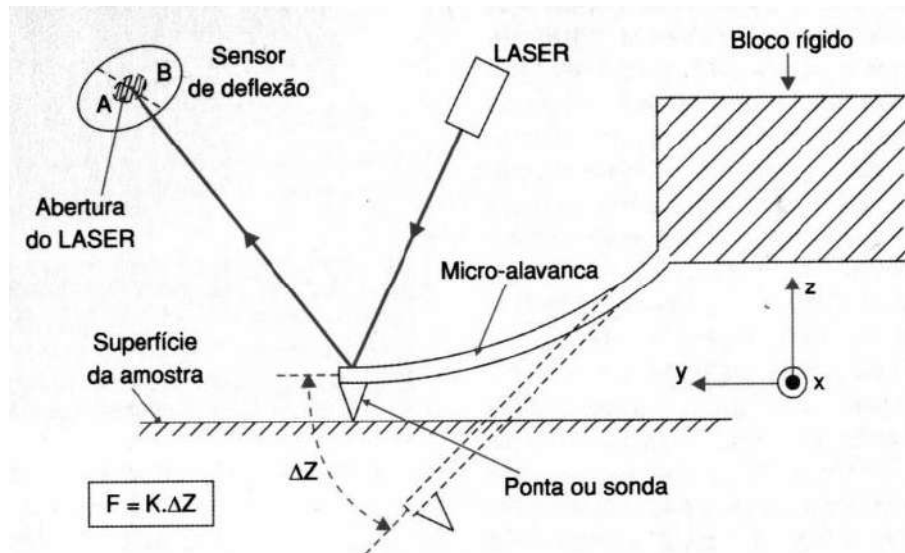


Figura 11: Método de funcionamento da técnica AFM. Fonte: Santos Filho (2017).

Em 1981, os cientistas da IBM Gerd K. Binnig e Heinrich Rohrer inventaram o microscópio de tunelamento com varredura (STM). No entanto, esta técnica apresentou uma limitação: ser apenas usada para estudar amostras eletricamente condutoras (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Segundo Verghese e Balakrishna (2012), para superar esta barreira, foi desenvolvido em seguida, em 1986, o microscópio de força atômica (AFM), que auxiliou muito no estudo de propriedades físico-químicas das amostras, sendo adequado tanto para condutores quanto para isolantes. De certa forma, ele tornou possível mensurar materiais em nanoescala, ligações atômicas e forças de Van der Waals (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

A Figura 12 expõe a imagem da estrutura de uma matriz nanométrica, obtida pela técnica de microscopia de força atômica.

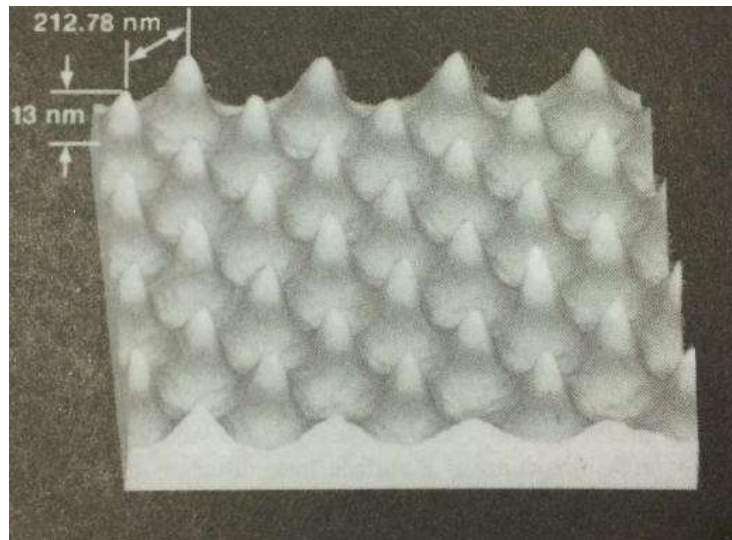


Figura 12: Imagem de uma matriz nanoestruturada obtida pela técnica de AFM. Fonte: Poole Jr.; Owens (2003).

De acordo com Varghese e Balakrishna (2012), a difração de raios X é uma ferramenta muito boa para determinar se um material apresenta estrutura cristalina ou amorfa e para estimar a espessura de filmes finos. Ela também é utilizada na identificação de materiais, visto que cada amostra produz raios-X de comprimentos de onda distintos, caracterizando o material (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Para Sun et al. (2006), um espectrômetro acústico é capaz de medir não só o tamanho da partícula, como também a distribuição de tamanho dela. Ele utiliza pulsos sonoros transmitidos através de uma suspensão de partículas para medir um espectro de frequências de atenuação, levando em consideração o efeito combinado da absorção e do espalhamento da energia acústica (SUN et al., 2006).

Há ainda mais uma técnica, chamada de microscopia óptica de varredura de campo, que auxilia na obtenção simultânea de imagens topográficas e com intensidade luminosa, apresentando a melhor resolução óptica (VARGHESE; BALAKRISHNA, 2012).

Existem, então, diversos métodos para identificação e caracterização dos nanomateriais, conforme explicitado acima. Cada vez mais são desenvolvidas novas técnicas, com melhor resolução, seja mais detalhada ou mais precisa, para este fim.

### 3.1.6. Aplicações

As nanopartículas podem ser utilizadas – e vêm de fato sendo, há um tempo significativo – em basicamente todos os setores da economia, tais como medicina, telecomunicações, informática e indústria química (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2002). Muitas das suas aplicações aparecem em mercados específicos.

A Tabela 1 demonstra algumas aplicações da nanotecnologia em diversos setores, conforme mencionado acima.



Tabela 1: Aplicações da nanotecnologia em diferentes setores. Adaptado de Bionanotech (2017).

<b>Aplicação</b>	<b>Exemplo</b>
<b>Medicina</b>	
Diagnósticos	Chips com nanopartículas magnéticas: classificação de moléculas específicas
Sistema de entrega de medicamentos ( <i>Drug delivery</i> )	<i>Buckyballs</i> para prevenir alergias
Engenharia de tecidos humanos	Reparo de danos nos tecidos
<b>Meio-Ambiente</b>	
Filtração	Tratamento de águas
<b>Energia</b>	
Redução no consumo de energia	LEDs
Aumentando a eficiência da produção de energia	Nanoestruturas para melhorar a eficiência da conversão da luz em células de energia solar
<b>Informação e comunicação</b>	
Armazenamento de memória	Nano-RAM para substituir a memória flash
Novos dispositivos semicondutores	Aumento da resistência magnética de dispositivos semicondutores
Novos dispositivos optoeletrônicos	Lasers formados pelos pontos quânticos
Displays	Displays com pouco consumo de energia usando nanotubos de carbono
Computadores Quânticos	Uso de algoritmos quânticos rápidos
<b>Indústria pesada</b>	
Aeroespaço	Redução do tamanho do equipamento e maior leveza das peças
Catálises	Maior relação superfície/volume, desde células de combustível até conversores catalíticos
Construção	Indústria do cimento, vidro, revestimentos
Fabricantes de veículos	Criação de veículos mais rápidos e leves
<b>Bens de consumo</b>	
Alimentação	Embalagem de alimentos
Cuidados em casa	Ferro com melhor suavidade e resistência ao calor através
Materiais ópticos	Cirurgia ocular com laser
Materiais têxteis	Roupas que podem ser lavadas com menor frequência e a baixas temperaturas
Cosméticos	Cremes/Protetores solares
Agricultura	Fertilizantes
Esporte	Prevenção de doenças bacterianas em toalhas de esporte e colchões de yoga

Em 2015, o número de produtos comercializados contendo nanomateriais passava dos 1600, conforme demonstrado na Figura 13. Era esperado que o mercado excedesse um trilhão de dólares (JENNINGS; GOODHEAD; TYLER, 2015).



Figura 13: Nanomateriais em produtos comercializados, divididos por setores. Adaptado de Jennings; Goodhead; Tyler (2015).

A Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OECD) estabeleceu, em 2006, um grupo de trabalho sobre os nanomateriais sintéticos (WPMN). Este grupo publicou uma lista dos nanomateriais representativos para orientar futuros trabalhos, conforme mostra a Tabela 2, com suas aplicações em larga escala (WATERRA, 2013). Muitas das nanopartículas são encontradas sob a forma de colóides em suas aplicações típicas.

Tabela 2: Lista dos nanomateriais representativos de produção em larga escala. Adaptado de Waterra (2013).

Nanomaterial	Aplicação Típica
Fulerenos (C <sub>60</sub> )	Cosméticos
SWNTs e MWNTs	Materiais compósitos, têxteis, células solares, displays, armazenamento de hidrogênio, dessalinização, eletrônicos
Nanopartículas de Prata (nano-Ag)	Têxteis, produtos domésticos, pinturas (antibacterianos)
Nanopartículas de Ferro (nano-Fe)	Remediação de solos
Dióxido de Titânio (nano-TiO <sub>2</sub> )	Cosméticos, revestimentos, pigmentos, alimentos, pinturas
Óxido de Alumínio (nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Impressão, revestimento, catalisadores de combustíveis
Óxido de Cério (nano-CeO <sub>2</sub> )	Polimentos, catalisadores de combustíveis
Óxido de Zinco (nano-ZnO)	Cosméticos (protetores solar)
Dióxido de Silício (nano-SiO <sub>2</sub> )	Revestimentos, construções, alimentos, sistema de entrega de drogas ( <i>drug delivery systems</i> )
Nano-Argila (nanoclay)	Revestimentos, embalagens de alimentos
Nanopartículas de Ouro (nano-Au)	Diagnósticos médicos, terapia

De acordo com a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos, após mais de 20 anos de muita pesquisa na área de nanotecnologia, as aplicações desta ciência atingiram positivamente a sociedade, de forma esperada e até não esperada. O fato é que esta nova vasta área veio para melhorar e até revolucionar muitos setores tecnológicos e industriais, tais como tecnologia da informação, segurança do lar, medicina, transporte, energia, segurança alimentar e ciência ambiental, entre muitos outros (NNI, 2017).

Vale ressaltar que muitos produtos contêm uma ínfima porcentagem de nanopartículas, porém já conta, pelo mercado, como nanotecnologia, como é o caso de cosméticos, mesmo quando a maioria se encontra sob a forma de coloides.

## **3.2. QUALIDADE DE ÁGUAS E EFLUENTES**

### **3.2.1. Caracterização e contextualização da água**

Para Tebbutt (1998), a água é o bem natural mais importante no mundo, à medida que seria impossível a vida sem ela; ainda que seja possível viver sem alimentação por muitos dias, não é viável viver na ausência de água nem por poucos dias. Por isso, a presença de uma fonte confiável e segura de água é um pré-requisito essencial para se estabelecer uma vida estável (TEBBUTT, 1998).

Segundo Richter (2009), acredita-se que exista o correspondente a 1.360.000 milhões de m<sup>3</sup> de água na natureza, nas suas formas gás (vapor), líquido e sólido (gelo). Entretanto, nem todo esse volume é, de fato, aproveitado, porque somente cerca de 0,62% dele pode ser aproveitado para as atividades humanas, como mostra a Tabela 3 (RICHTER, 2009).

Tabela 3: Localização e volume das diferentes fontes de água na Terra. Adaptado de Richter (2009).

Localção	Volume, 10 <sup>12</sup> m <sup>3</sup>	%
<b>Áreas Terrestres</b>		
Lagos de água doce	125	0,009
Lagos salinos e mares interiores	104	0,008
Rios	1,25	0,0001
Umidade do solo	67	0,005
Água subterrânea (acima da prof. de 4.000 m)	8.350	0,61
Geleiras e glaciares de altitude	29.200	2,14
	<b>37.800</b>	<b>2,7</b>
<b>Atmosfera</b>	13	0,001
<b>Oceanos</b>	1.320.000	97,3
<b>TOTAL</b>	<b>1.360.000</b>	<b>100</b>

Segundo Nucase (2007), de maneira mais detalhada, de toda essa água, somente cerca de 2,7% corresponde à água doce; dentro dessa porcentagem, tem-se apenas 0,4% referente a águas superficiais, isto é, água presente em rios, lagos e pântanos. Justamente pelo pequeno volume de água passível de ser aproveitada para atividades humanas, que é muito importante a sua preservação não só da quantidade como da qualidade dos recursos hídricos disponíveis no planeta (NUCASE, 2007).

A Figura 14 mostra em um gráfico de pizza a distribuição de água na Terra, e dentro desta, a de água doce no mundo.

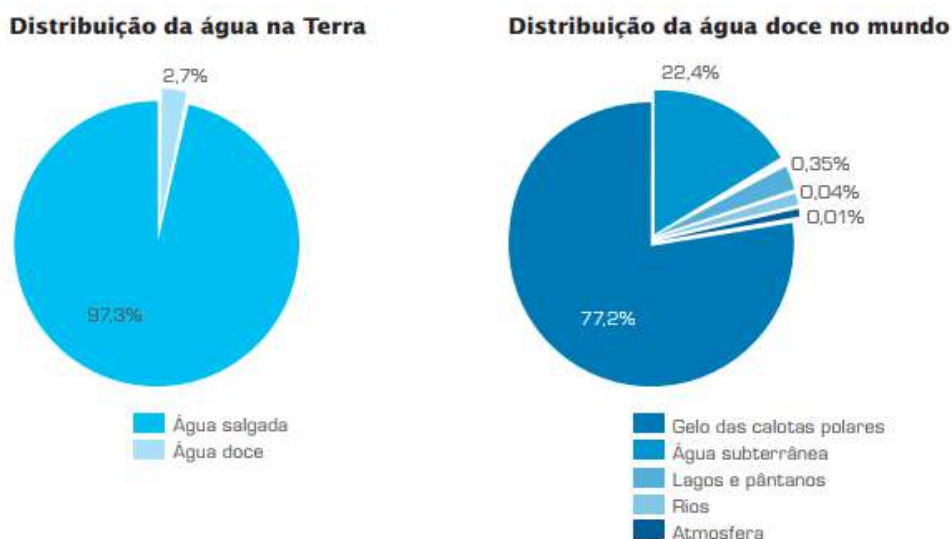


Figura 14: Distribuição dos diferentes tipos de água no mundo. Fonte: Nucase (2007).

A natureza possui uma excelente habilidade de se recuperar de danos ambientais. Entretanto, como a demanda por fontes de água cresce sempre mais, torna-se necessária a aplicação profissional do conhecimento do ciclo da água, de forma a garantir a manutenção da sua qualidade e quantidade (TEBBUTT, 1998).

Justamente por conta da importância da água para a vida humana, que quando contaminada, ela propicia a disseminação de uma variedade de doenças. Segundo Tebbutt (1998), nos países em desenvolvimento e subdesenvolvidos, estima-se que 1,3 bilhão de pessoas não possuem abastecimento de água potável e quase que dois bilhões não têm acesso a saneamento adequado. 80% das doenças nessas regiões acabam sendo relacionadas à água (TEBBUTT, 1998).

De acordo com Solley, Pierce e Perlman (1995), existem dois tipos de fontes de água: a de superfície e a provinda do lençol freático, ambas abastecendo a demanda geral, sejam elas públicas ou privadas, para fins comerciais, domésticos, industriais e até usinas hidroelétricas. Diretamente das fontes iniciais, é fornecida água para irrigação e para o gado (SOLLEY; PIERCE; PERLMAN, 1995).

A Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde define água para o consumo humano e água potável, respectivamente, como:

*“água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem”*

*“água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde”*  
(COMITÊ PCJ, 2011).

Existem, então, parâmetros que fixam valores de referência para a potabilidade da água, conforme mostrado na Tabela 4. Eles são determinados por Órgãos como a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção do Meio Ambiente (CEPA) dos Estados Unidos e estão em constante revisão e atualização (RICHTER, 2009).

Tabela 4: Padrões de Potabilidade da OMS (em mg/L ou unidade anotada). Adaptado de Richter (2009).

Parâmetros	OMS		CEPA (EUA)	
	VMR	VMP	VMR	VMP
<b>Físicos e organolépticos</b>				
Cor, ° Hazen	5	15	15	-
Turbidez, NTU	1	5	-	1
Sabor	Nenhum	Nenhum	Não objeccionável	
Odor	Nenhum	Nenhum	Não objeccionável	
pH	7-8,5	6,5-9,2	6,5-8,5	
<b>Químicos</b>				
Alumínio		0,2		
Arsênico	-	0,05	-	0,05
Chumbo	-	0,1		0,05
Cloretos	200	600	250	-
Dureza, mg/L CaCO <sub>3</sub>	100	500	-	-
Ferro	0,1	1,0	0,3	-
Fluoretos	-	0,6-1,7	1,4-2,4	-
Magnésio	-	150	-	-
Manganês	0,05	0,5	0,05	-
Mercurio	-	0,001	-	0,002
Nitrato, mg/L N	-	-	-	10
Selênio	-	0,01	-	0,01
Sódio	-	-	20	-
Sólidos totais dissolvidos	500	1500	500	-
Sulfato	200	400	250	-
Trihalometanos (THM), µg/L	-	-	-	100
Zinco	5	15	5	-
<b>Bacteriológicos</b>				
Coliformes, org/100 mL	-	1	-	1

Notas: VMR = Valor máximo recomendável; VMP = Valor máximo permissível; °H = Graus Hasen; NTU = Unidades nefelométricas de turbidez.

Existem análises específicas em que são obtidos os parâmetros físicos, organolépticos, químicos e bacteriológicos, acima detalhados. Os resultados são comparados com os padrões de potabilidade, de acordo com a legislação dos órgãos ambientais federais, estaduais e/ou municipais.

De acordo com Richter e Netto (2000), como a qualidade da água varia com o tempo, devem ser realizadas análises em diferentes épocas do ano e repetidas vezes, para que o efeito da variação dos resultados seja reduzido. Pode-se também analisar repetidas vezes pontos diferentes de um manancial, como a montante e à jusante, para comparação e detecção de possíveis inconformidades (RICHTER; NETTO, 2000).

Com o objetivo de diminuir os resultados de parâmetros fora da regulamentação, ou seja, de tratar eventuais irregularidades na água, que a inviabilizam para consumo e/ou para atividades humanas, dá-se prosseguimento ao seu tratamento.

Na realidade, ocorre um ciclo. Após o consumo de tal água tratada, possivelmente potável, ela é destinada ao esgoto, ao ser descartada pelos ralos ou proveniente de lavagens de calçadas e água da chuva, dentre outros, sendo coletada através dos bueiros. Essas águas, chamadas de águas residuais, passam por extensas etapas de tratamento.

### 3.2.2. Análises qualitativas das águas residuais

Para Jordão e Pessoa (1995), entende-se por águas residuais aquela cuja poluição advém de esgotos domésticos, esgotos industriais, esgotos pluviais e lodo das estações de tratamento de água. Ainda segundo Jordão e Pessoa (1995), os dois primeiros tipos de poluição urbana se caracterizam como fontes pontuais, localizadas e bem identificadas, já os esgotos pluviais são fontes não pontuais. O lodo das estações de tratamento de água podem retornar ao rio, gerando uma nova fonte de poluição, cuja redução vem sendo estudada (JORDÃO; PESSOA, 1995).

De acordo com Jordão e Pessoa (1995), os esgotos pluviais, através da rede de drenagem urbana, abrangem redes clandestinas de saneamento básico, bem como estabelecimentos que não possuem fossa séptica adequada. Também possuem contribuição equivalente à de esgotos primários, quando o lixo presente na rua, não coletado e não separado, é levado pela chuva, aumentando a carga poluidora do efluente (JORDÃO; PESSOA, 1995).

A Tabela 5 separa as características e os indicadores que são testados e analisados em amostras de águas de rios, água potável, esgoto bruto e efluente de esgoto.

Tabela 5: Características importantes que são analisadas em águas, efluentes e esgotos.

Adaptado de Tebbutt (1998).

Característica	Água de rio	Água potável	Esgoto bruto	Efluente de esgoto
pH	X	X	X	X
Temperatura	X	X	X	
Cor	X	X		
Turbidez	X	X		
Sabor		X		
Odor	X	X		
Sólidos totais	X	X		
Sólidos sedimentáveis			X	
Sólidos suspensos			X	X
Condutividade	X	X		
Radioatividade	X	X		
Alcalinidade	X	X	X	X
Acidez	X	X	X	X
Dureza	X	X		
Oxigênio dissolvido (OD)	X	X		X
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	X		X	X
Demanda química de oxigênio (DQO)	X		X	X
Carbono orgânico total (COT)	X		X	X
Carbono orgânico volátil (COV)	X	X		
Carbono orgânico assimilável (COA)		X		
Nitrogênio orgânico	X		X	X
Nitrogênio amoniacal	X		X	X
Nitrogênio Nitrito	X	X	X	X
Nitrogênio Nitrato	X	X	X	X
Cloreto	X	X		
Fosfato	X		X	X
Detergente sintético	X		X	X
Contagem bacteriológica	X	X		

De maneira geral, as análises acima mencionadas, como DBO, DQO, COT, assim também como Toxicidade, Análise de Sólidos e O&G, são agrupadas como indicadores globais da matéria orgânica presente nos efluentes e na água de corpos receptores. Além deles, em muitos casos é importante utilizar também indicadores específicos, que identifiquem poluentes que possam causar danos ao meio ambiente, como: os metais mercúrio, chumbo, cádmio, cromo, zinco, arsênio e outros compostos, como cianetos, fenóis, amônia, nitrato e sulfetos (SANT'ANNA JR., 2013).

Conforme Jordão e Pessoa (1995), direta ou indiretamente, um sistema de esgoto sanitário acaba encaminhando seus efluentes para águas de superfície ou de subsolo.



Para que esses corpos d'água receptores não sofram alterações nos parâmetros de qualidade fixados para a região afetada pelos lançamentos, é estabelecido o grau de condicionamento, ou seja, as etapas de tratamento, a que o efluente sanitário será submetido (JORDÃO; PESSOA, 1995).

Dessa forma, após a caracterização do efluente a ser tratado, são estudadas as etapas de seu processo de tratamento. Equipamentos são dimensionados não só pela quantificação das espécies presentes, mas também pela vazão do efluente, pela sua variação, pelo seu destino final, entre outros.

### 3.2.3. Sistemas de tratamento de efluentes

O tratamento de águas residuais é dividido nas seguintes categorias: preliminar, primário, secundário e terciário ou avançado. Geralmente o mínimo requerido é o tratamento secundário, mas algumas cidades e indústrias realizam o terciário também, para remover poluentes que são resistentes ao tratamento convencional (VIESSMAN JR.,2017).

Segundo Jordão e Pessoa (1995), o tratamento preliminar resume-se à remoção de gorduras, de sólidos grosseiros – através de grades de barras –, e remoção de areia – com auxílio da caixa de areia. Já o tratamento primário vai remover os materiais flutuantes, ao contemplar os processos de sedimentação, flotação, digestão e secagem do lodo, sistemas compactos e sistemas anaeróbios – lagoa anaeróbia e reator de fluxo ascendente (JORDÃO; PESSOA, 1995).

No que tange ao tratamento secundário, que consiste na aeração biológica para metabolizar e flocular colóides e orgânicos dissolvidos (VIESSMAN JR.,2017), têm-se os processos de lodo ativado, filtração biológica, decantação intermediária ou final e lagoas de estabilização aeróbias (facultativa ou aerada). Por último, o tratamento terciário inclui as lagoas de maturação, os processos finais de remoção de nutrientes, desinfecção e filtração final (JORDÃO; PESSOA, 1995).

Às vezes é feita a cloração de águas residuais para controlar o odor e melhorar as características de sedimentação dos sólidos (VIESSMAN JR.,2017). Essa etapa consiste no processo de desinfecção, mas pode ser utilizada também como parte do tratamento secundário (JORDÃO; PESSOA, 1995).

A Figura 15 esquematiza um exemplo de processo de tratamento de esgoto.

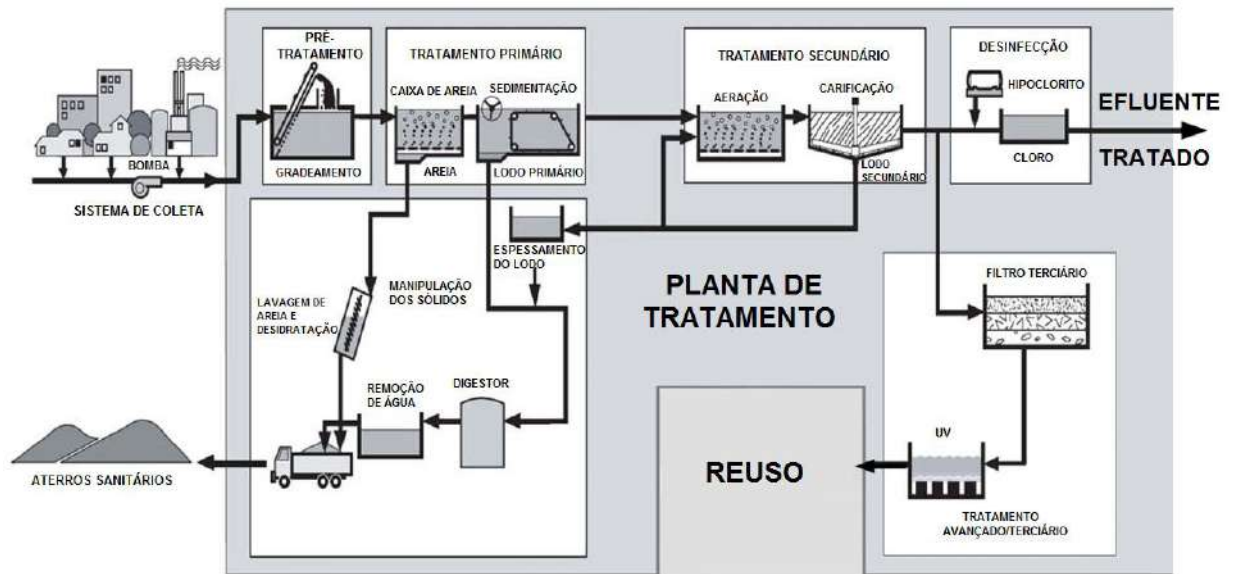


Figura 15: Fluxograma de uma estação convencional de tratamento de esgoto. Fonte: Brar et al. (2009).

A Figura 16 mostra, em uma vista aérea, um processo típico de uma planta de tratamento de águas residuais. No processo constam os tratamentos primários e secundários.



Figura 16: Vista aérea de um processo de tratamento de efluente. Fonte: Viessman Jr. (2017).

Os processos de tratamento de esgotos e efluentes ainda podem ser classificados em função da predominância de fenômenos em processos físicos, incluindo a remoção

de sólidos, filtração dos esgotos e incineração do lodo; químicos, em que se utilizam produtos químicos, como na precipitação e oxidação química, cloração, floculação e neutralização ou correção do pH; e em processos biológicos, tais quais os filtros biológicos, os lodos ativados, lagoas de estabilização, reatores anaeróbios e fossas sépticas para digestão do lodo (JORDÃO; PESSOA, 1995).

### 3.3. ECOTOXICIDADE AQUÁTICA

#### 3.3.1. Conceito

O conceito de toxicologia é bastante abrangente. O termo inclui diversas áreas, como forense, clínica e ambiental. Esta última também possui uma gama de ramos, conforme demonstrado na Figura 17.



Figura 17: Objetos de estudo de algumas áreas dentro da toxicologia ambiental. Fonte: Zakrzewski (1994) *apud* Costa et al. (2008).

Segundo Báez et al. (2004), a ecotoxicidade é uma área especializada da toxicologia ambiental, cujo foco está no estudo dos efeitos causados por agentes químicos e físicos a comunidades de um ecossistema definido. A diferença entre ecotoxicidade e toxicologia ambiental é que este último também abrange os efeitos causados aos seres humanos (STENERSEN, 2004).

Ensaio de ecotoxicidade vêm ganhando grande importância no que tange o controle da qualidade de efluentes (SANT'ANNA JR., 2013), por fornecer resultados úteis à proteção da saúde humana, da biota aquática e do meio ambiente contra os

efeitos da liberação de certos constituintes encontrados em efluentes (METCALF; EDDY, 2003). A identificação dos compostos responsáveis pela toxicidade observada também é de bastante relevância (METCALF; EDDY, 2003).

A ecotoxicidade é determinada através de bioensaios, em que uma dada população de organismos, tais como bactérias, algas, microcrustáceos e peixes, é exposta a diferentes níveis de diluição de um efluente e sua resposta a essa exposição é analisada (SANT'ANNA JR., 2013). A concentração dos contaminantes presentes no efluente será avaliada, além dos seus efeitos à sobrevivência, reprodução, crescimento e comportamentos de tais organismos (EPA, 1994).

Na realidade, para a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (1994), a presença de contaminantes não indica diretamente a ocorrência de efeitos adversos potenciais: o contaminante só é tóxico quando encontrado em sua forma biodisponível. Dessa forma, os ensaios de toxicidade são um demonstrativo da biodisponibilidade de tais contaminantes (EPA, 1994).

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), os ensaios de toxicidade aquática são utilizados para:

1. Avaliar a adequação de condições ambientais para a vida aquática;
2. Estabelecer concentrações de efluentes aceitáveis para parâmetros convencionais, como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, salinidade e turbidez;
3. Estudar os efeitos dos parâmetros de qualidade da água na toxicidade de águas residuais;
4. Avaliar a toxicidade de águas residuais para organismos de águas doces ou marinhos;
5. Estabelecer sensibilidade relativa a um grupo padrão de organismos aquáticos em efluentes, bem como de padrões tóxicos;
6. Avaliar o nível do tratamento de efluentes necessário para atingir requisitos de controle da poluição da água;
7. Determinar a efetividade dos métodos de tratamento de águas residuais;
8. Estabelecer taxas admissíveis de descarga de efluentes;
9. Determinar o cumprimento dos padrões e dos critérios federais e estaduais da qualidade da água.

### 3.3.2. Organismos comumente utilizados em ensaios de ecotoxicidade

De acordo com Arenzon, Neto e Gerber (2011), organismos-testes são espécies cuja biologia é conhecida suficientemente para que possam ser utilizados como indicadores de toxicidade dos efluentes (ARENZON; NETO; GERBER, 2011).

Toxicologistas têm ponderado a escolha dos organismos-testes para serem utilizados em ensaios de toxicidade em diversos fatores, tais como: sensibilidade a certa variedade de substâncias, disponibilidade, representatividade de diversos ecossistemas e facilidade de manipulação e de suas culturas serem utilizadas e armazenadas em laboratórios (EPA, 1994). Além disso, é interessante utilizar organismos cuja fisiologia, comportamento e genética sejam conhecidos, de forma a facilitar o entendimento dos resultados (COSTA et al., 2008).

Recomenda-se o uso de organismos de pelo menos três níveis tróficos, conforme a Figura 18 (SANT'ANNA JR., 2013), tais quais os organismos produtores, como as algas, os consumidores primários, como os microcrustáceos, e os consumidores secundários, como os peixes (ARENZON; NETO; GERBER, 2011), de forma a melhor avaliar os efeitos tóxicos causados pelo despejo de efluentes no meio ambiente (SANT'ANNA JR., 2013). É possível utilizar ainda, o quarto nível trófico, de decompositores, representado pelas bactérias (ARENZON; NETO; GERBER, 2011).



Figura 18: Um exemplo de cadeia alimentar do ecossistema aquático. NT: nível trófico.

Fonte: Gherardi-Goldstein et al. (1990) *apud* Costa et al. (2008)

Para Arenzon, Neto e Gerber (2011), isso implica em utilizar não somente organismos de espécies diversificadas, mas também representantes das diferentes funções de um ambiente natural. Por apresentarem diferenças com relação à sua sensibilidade quanto às substâncias presentes nos efluentes, é que torna-se interessante utilizar níveis tróficos variados, que responderão diferentemente ao grau de toxicidade para um mesmo efluente (ARENZON; NETO; GERBER, 2011).

De acordo com Costa et al. (2008), como consumidores primários, as algas se situam na base da cadeia alimentar, de forma que qualquer alteração na dinâmica de suas comunidades influencia nos próximos níveis tróficos. Como seu ciclo de vida é bastante curto, é possível observar efeitos em diferentes gerações. Para Reginatto (1998) *apud* Costa et al. (2008), somando-se a isso a grande sensibilidade delas, tem-se duas grandes vantagens em as utilizá-las como organismos-testes.

Segundo Shaw e Chadwick (1998) *apud* Costa et al. (2008), as algas verdes e unicelulares de água doce *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus subspicatus* e *Raphidocelis subcapitata* (anteriormente denominada *Pseudokirchneriella subcapitata*) são os tipos mais frequentes de algas usados em ensaios de toxicidade, por crescerem rapidamente e por suas culturas serem facilmente preparadas em laboratório. Representantes do segundo nível trófico, os crustáceos mais utilizados são as conhecidas pulgas d'água, da ordem *Cladocera* e do gênero *Daphnia*, para os de água doce, e para os de água salgada, *Artemia salina* (COSTA et al., 2008).

Ainda segundo Costa et al. (2008), no que tange o terceiro nível trófico, isto é, os peixes, as espécies mais utilizadas como organismos-testes são *Danio rerio*, conhecida como peixe paulista ou peixe zebra. Harmel (2004) *apud* Costa et al. (2008), alega que para a toxicidade aguda dos peixes é avaliada sua mortalidade.

Para ensaios mais rápidos, mais sensíveis, de baixo custo e de fácil execução, são utilizadas bactérias, caracterizando o quarto nível trófico, principalmente *Vibrio fischeri*, cujo ensaio recebe o nome de Microtox (COSTA et al., 2008).

Kenaga (1981) utilizou os seguintes organismos para ensaios de toxicidade crônica e aguda, de modo a formar um banco de dados para os diferentes químicos discutidos em seu trabalho: Salmonidae – Truta Arco-íris (*Salmo gairdneri*), Truta de Ribeiro (*Salvelinus fontinalis*) e Truta de Lago (*Salvelinus namaycush*); Centrarchidae – bluegill (*Lepomis macrochirus*); Percidae – Perca Amarela (*Perca flavescens*); Cyprinidae – Vairão-de-Cabeça-Gorda (*Pimephales promelas*); Ictaluridae – Bagre Americano (*Ictalurus punctatus*); Cyprinodontidae – flagfish (*Jordanella floridae*) e

Vairão-Cabeça-de-Ovelha (*Cypridodon variegatus*); e, finalmente, a Pulga D'água (*Daphnia magna*). Ele encontrou que os valores da CL<sub>50</sub> para peixes e *Daphnia* se mostraram os mais úteis para testar organismos aquáticos.

Os organismos-testes que são mais empregados em ensaios de ecotoxicidade, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (1994), são descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Organismos-testes utilizados em ensaios padrões de toxicidade. Adaptado de EPA (1994).

Meio	Organismos-Testes	Temp. do Ensaio (°C)	Fase da Vida
ÁGUA DOCE	VERTEBRADOS		
	Truta de Ribeiro ( <i>Salvelinus fontinalis</i> )	12	30-60 dias
	Truta Arco-Íris ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	12	15-30 dias
	Vairão-de-Cabeça-Gorda ( <i>Pimephales promelas</i> )	20-25	1-14 dias
	INVERTEBRADOS		
	Anfípodo ( <i>Hyaella</i> )	20 ou 25	7-14 dias
	Pulga D'água ( <i>Daphnia magna</i> , <i>Daphnia pulex</i> , <i>Ceriodaphnia</i> )	20 ou 25	1-24 horas
	Efemeróptero ( <i>Hexagenia limbata</i> , <i>Hexagenia bilineata</i> )	17, 20-22	Jovem ninfa
	Mosquito ( <i>Chironomus</i> )	20 ou 25	Primeiro a segundo estágio
	ALGA		
<i>Selenastrum capricornutum</i>	25	Cultura de estocagem de 4-7 dias	
ÁGUAS MARINHAS E ESTUARINAS	VERTEBRADOS		
	Vairão-Cabeça-de-Ovelha ( <i>Cyprinodon variegatus</i> )	20 ou 25	1-14 dias
	Menidia ( <i>Menidia species</i> )	20 ou 25	9-14 dias
	INVERTEBRADOS		
	Ouriço do Mar ( <i>Arbacia punctulata</i> )	20	< 1 hora
	Crustáceo misidáceos ( <i>Mysidopsis</i> )	20	1-5 dias
	ALGA		
<i>Champia parvula</i>	23	Maduro sexualmente	
SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE	Anfípodo ( <i>Hyaella azteca</i> )	20-25	7-14 dias
	Mosquito ( <i>Chironomus tentans</i> and <i>Chironomus riparius</i> )	20 ou 25	Primeiro a segundo estágio
SEDIMENTOS MARINHOS	Anfípodo ( <i>Rhepoxynius abronius</i> )	15	Maduro 3-5mm, sexo misto
	Anfípodo ( <i>Eohaustorius estuarius</i> )	15	Maduro 3-5mm, sexo misto
	Anfípodo ( <i>Ampelisca abdita</i> )	20	Apenas fêmeas maduras ou imaturas
	Anfípodo ( <i>Grandidier lla japonica</i> )	15-19	Imaturo 3-6mm, embriões não femininos
SOLO	Minhoca ( <i>Eisenia foetida</i> )	22	300-600 mg adulto
	Alface ( <i>Latuca sativa</i> )	24	Semente



### 3.3.3. Tipos de ensaios de ecotoxicidade

Os ensaios de toxicidade são classificados de acordo com a sua duração (curta – aguda –, intermediária ou longa – crônica), com o método de adição da solução-teste (estático, semi-estático e fluxo-contínuo) e com o tipo de ensaios (*in vitro* – em placas de petri ou em tubos de ensaios; ou *in vivo* – ensaios utilizando o organismo todo) (METCALF; EDDY, 2003).

Ao se tratar de organismos aquáticos, utiliza-se o termo Concentração Letal –  $CL_{50}$  –, que representa a concentração de contaminantes aquosos (MIHELICIC, 1999) ou a diluição do meio no qual se observa a mortalidade de 50% dos organismos (EPA, 1994). A Figura 19 mostra a curva típica de resposta empregada para identificação da  $CL_{50}$ .

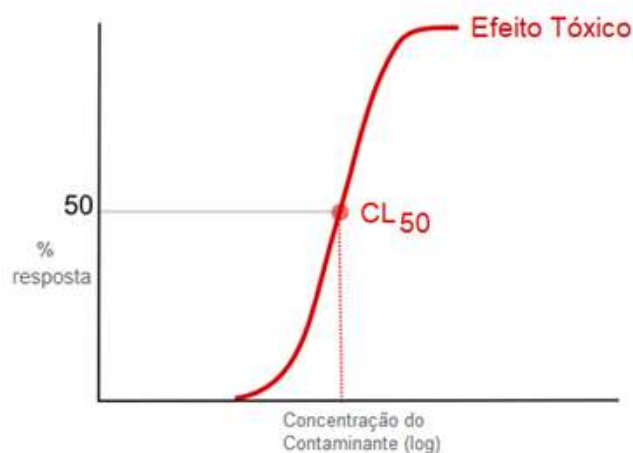


Figura 19: Forma de uma curva típica de resposta usada para identificar a  $CL_{50}$  para vários organismos-testes e contaminantes. Adaptado de Guzman (2017).

No que tange os ensaios que dependem do método de adição da solução-teste, os estáticos se caracterizam pela não renovação da solução, ou seja, os organismos são expostos à mesma solução durante o ensaio, que é aplicado a ensaios de curta duração (em torno de 48 horas), em substâncias não voláteis ou pouco degradáveis (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

De acordo com Zagatto e Bertolletti (2008), o sistema semi-estático é conhecido como estático com renovação da solução, sendo utilizado quando a substância não é muito estável, quando se necessita de um ensaio mais prolongado ou quando se trabalha com organismos pequenos, como os microcrustáceos do gênero *Daphnia*. Já o sistema de fluxo contínuo é empregado em estudos de longa duração, para substâncias voláteis

e/ou biodegradáveis, em que as soluções-teste fluem continuamente, devendo manter constante a concentração dos organismos-teste (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

De acordo com Mihelcic (1999), não é apenas a concentração que determina a toxicidade, mas também o tempo de exposição ao contaminante (MIHELICIC, 1999) e a sua resposta final (COSTA et al., 2008). De forma geral, os ensaios de ecotoxicidade aquática se dividem em toxicidade aguda e crônica, que dependerão das exigências presentes na Licença de Operação da empresa ou das exigências necessárias para atender à legislação ambiental (ARENZON; NETO; GERBER, 2011).

Dessa forma, obtêm-se duas classificações: a toxicidade aguda, aquela que resulta na mortalidade ou em outras respostas adversas provindas de uma exposição curta a um contaminante ou químico; e a toxicidade crônica, a partir de uma exposição prolongada e concentrações mais baixas de contaminantes (MIHELICIC, 1999).

Segundo a EPA (1994), a toxicidade aguda resulta de uma exposição mais curta, tendo os ensaios duração entre algumas horas e alguns dias, dependendo do organismo que será utilizado como teste. Ainda segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, os resultados podem ser analisados comparando a taxa de mortalidade entre os organismos que foram expostos ao meio contaminado e os que ficaram em um meio não contaminado (controle), sendo possível também estimar a concentração que causou 50% de letalidade aos organismos-testes ( $CL_{50}$ ). Além da letalidade, também são avaliados nos ensaios de toxicidade aguda outros efeitos, dentre eles a imobilidade dos organismos, através da concentração que leva a 50% de efeito observado ( $CE_{50}$ ) (EPA, 1994).

Já a toxicidade crônica decorre, normalmente, de ensaios cuja exposição é mais longa (EPA, 1994): pelo menos parte ou todo o ciclo de vida do organismo (SANT'ANNA JR., 2013), e em concentrações relativamente mais baixas. Os efeitos deste tipo de toxicidade são subletais (EPA, 1994), possibilitando a sobrevivência do organismo, mas afetando algumas de suas funções biológicas (SANT'ANNA JR., 2013).

Segundo Crane et al. (2008), esses ensaios de ecotoxicidade são usados como ferramentas dentro do quadro de avaliação de riscos ambientais para analisar os perigos intrínsecos de substâncias químicas que são despejadas no meio ambiente. É possível caracterizar os efeitos adversos ao comparar tais avaliações de risco com a exposição causada por elas (CRANE et al., 2008).

De acordo com tais avaliações de risco, a abordagem normalmente é a de se realizar primeiro os ensaios de curta duração, isto é, os agudos, e, posteriormente, caso os primeiros ensaios, atrelados a fatores de segurança, sugiram a possibilidade de riscos ao meio ambiente, são efetuados os ensaios de longa duração, ou seja, os crônicos (CRANE et al., 2008).

Os resultados dos ensaios de toxicidade, em geral, são expressos também através do parâmetro CENO (Concentração de Efeito não Observado), que é a maior concentração que não apresenta nenhum efeito tóxico estatisticamente significativo, e do parâmetro CEO (Concentração de Efeito Observado), a menor concentração que causa algum efeito tóxico estatisticamente relevante (EPA, 1994).

Segundo Sant'anna Jr. (2013), esses parâmetros mencionados são avaliados em porcentagem de efluente, por empregar uma série de diluições do efluente em água. Dessa forma, o efluente será mais tóxico quanto menor forem os valores desses parâmetros (SANT'ANNA JR., 2013).

O termo Unidade de Toxicidade (UT) foi adotado por diversas agências federais e estaduais dos Estados Unidos (METCALF; EDDY, 2003) para melhor comparação dos resultados obtidos em porcentagem como CENO, CE<sub>50</sub> ou CL<sub>50</sub>, sendo utilizado tanto para os resultados da toxicidade aguda quanto crônica (SANT'ANNA JR., 2013).

A Unidade de Toxicidade Aguda (UT<sub>a</sub>) é definida como a concentração de águas residuais que causou os efeitos agudos ao final do período de exposição, sendo calculada pela Equação 1 e a Unidade de Toxicidade Crônica (UT<sub>c</sub>) é obtida pela Equação 2 (METCALF; EDDY, 2003).

$$UT_a = 100/CL_{50}(\%) \text{ ou } 100/CE_{50}(\%) \quad \text{Equação 1}$$

$$UT_c = 100/CENO(\%) \quad \text{Equação 2}$$

Para Sant'anna Jr. (2013), a interpretação dos resultados de toxicidade pode ser complexa, devido ao fato dos bioensaios serem realizados com diferentes organismos, que, por sua vez, apresentam respostas distintas em tais ensaios. Correlações entre os valores de toxicidade obtidos com diferentes indicadores ainda estão sendo estudadas (SANT'ANNA JR., 2013).

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), por um longo tempo no passado, acreditou-se que a degradação da qualidade da água fosse causada por poluentes

convencionais, como os sólidos suspensos e os materiais que demandam oxigênio, que acabaram sendo o foco das medidas de controle da poluição da época. Entretanto, nos últimos 25 anos obteve-se uma crescente com relação ao controle de substâncias tóxicas, principalmente daquelas contidas em plantas de tratamento de águas residuais (METCALF; EDDY, 2003).

A forma de cultivo e as metodologias de ensaio são definidas através de normas técnicas (ARENZON; NETO; GERBER, 2011), como as nacionais da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) e as internacionais da EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), ASTM (Sociedade Americana de Testes e Materiais), OECD (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), AOAC (Associação de Comunidades Analíticas) e ISO (Organização Internacional para Padronização). Esses órgãos desenvolvem protocolos que servem como guias para as entidades reguladoras, auxiliando na elaboração e implementação de sistemas de diagnósticos para a proteção dos ecossistemas (BÁEZ et al., 2004).

De acordo com Sant'anna Jr. (2013), há ainda propostas para emprego de enzimas como organismos-testes, proporcionando uma resposta rápida e com custo relativamente baixo, porém nem agências e nem instituições aceitaram ou padronizaram, ainda, tais ensaios enzimáticos. O funcionamento para ensaios de toxicidade ocorreria pelo seu grau de inibição, que pode ser quantificado em ensaios *in vitro*, quando compostos tóxicos afetam sua atividade enzimática (SANT'ANNA JR., 2013).

#### **4. REGULAMENTAÇÕES INTERNACIONAIS QUANTO À EMISSÃO DE NANOPARTÍCULAS**

Com toda a ascensão dos nanomateriais, torna-se imprescindível regulamentá-los. Sob a ótica dos potenciais riscos e perigos oriundos do desenvolvimento acelerado da nanotecnologia, os Estados Unidos e a União Europeia foram os pioneiros nas discussões para a avaliação de risco de nanomateriais, bem como para a necessidade de regulamentos e legislações futuras para controle de tais materiais (PASCOLINO; MARCONE; JARDIM, 2010).

Segundo Ganzleben et al. (2011), atualmente, não há nenhuma legislação específica para o lançamento de nanopartículas em efluentes, dado que os nanomateriais não constam como poluentes regularizados. No entanto, há algumas diretrizes internacionais, principalmente da União Europeia, que tentam controlar a emissão dessas partículas (GANZLEBEN et al., 2011).

No que tange os limites para emissão de substâncias específicas, de acordo com Duvall e Wyatt (2011), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos define os alvos químicos pelos seus efeitos e não pela sua composição. No entanto, a EPA vem apresentando certos entraves e dificuldades para limites relacionados a volume e outros atributos especiais, já que os nanomateriais podem ter mais impactos a menores concentrações do que outros materiais, principalmente devido à sua maior área superficial (DUVALL; WYATT, 2011).

Parâmetros como número de partículas e área superficial são mais significantes para determinar a exposição dos nanomateriais do que a concentração mássica; nanopartículas podem se aglomerar em ambientes diferentes, afetando suas propriedades; impurezas e espécies absorvidas pela superfície dos nanomateriais podem causar efeitos significantes (SCENIHR, 2007).

A Tabela 7 exhibe nanomateriais em diferentes formas, de acordo com seu risco e controle associado.

Tabela 7: Níveis de riscos associados aos rejeitos de nanopartículas em diferentes formas. Adaptado de Ganzleben et al. (2011).

<b>Risco menor</b>		<b>Risco maior</b>	
Materiais sólidos com nanomateriais embutidos	Materiais sólidos com nanomateriais fixos à superfície	Nanomateriais suspensos em líquidos	Nanopartículas sintéticas, secas, aglomeradas ou agregadas
Nanomateriais livres; Potencial muito baixo para contaminações	Nanomateriais podem ser dispersos em solução	Capazes de passarem por drenos; Podem dispersar no ar; Contaminação de contato	Móvel, no ar; Maior potencial de contaminação
<b>Controles menores</b>		<b>Controles mais rigorosos</b>	

Segundo Duvall e Wyatt (2011), um estudo da GAO (*United States Government Accountability Office*) de 2010, mostra que a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos tem enfrentado barreiras principalmente pela dificuldade em se detectar nanomateriais na água, nos resíduos sólidos e no ar. Por isso, apesar da EPA ter autoridade para definir limites menores para substâncias específicas sob suas autoridades estatutárias, não conseguiu ainda fazer o mesmo para nanopartículas (DUVALL; WYATT, 2011).

Oficiais da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos alegam que seria possível a regulamentação dos nanomateriais, porém eles não possuem ainda a tecnologia necessária para monitorar partículas de tamanho tão pequeno. Por conta do peso relativo muito pequeno associado aos nanomateriais, seria necessário contar as partículas ou medir a sua área superficial ao invés de pesá-los (GAO, 2010).

De acordo com o Comitê Científico sobre Riscos à Saúde Emergentes e Recentemente Identificados (2007), na ausência de dados suficientes sobre a destinação e o efeito das nanopartículas no meio ambiente, não é viável e nem apropriado propor leis firmes para a avaliação de substâncias nanométricas. Em vez disso, é aconselhado que os métodos existentes para avaliação de risco dos nanomateriais sejam avaliados (SCENIHR, 2007).

Para a Comissão Europeia (2012), a REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) estabelece o melhor quadro possível para a gestão de riscos ambientais dos nanomateriais, apesar da necessidade de maior especificidade para tais materiais. Nos termos deste Regulamento, as substâncias

químicas importadas ou produzidas dentro da União Europeia, inclusive nanomateriais, além de sua avaliação segura devem ser registradas (COMISSÃO EUROPEIA, 2012).

Segundo a Comissão Europeia (2012), a definição de nanomateriais será integrada à legislação da União Europeia sempre que apropriado. Métodos de detecção, medida e monitoramento aplicáveis a nanomateriais estão sendo estudados e elaborados, para que essa validação permita uma adequada implementação de sua definição (COMISSÃO EUROPEIA, 2012).

Em Junho de 2009, o Reino Unido reconheceu que poderia haver certa necessidade de ajustar sistemas existentes, de forma a criar uma abordagem mais integrada para enfrentar os riscos dos nanomateriais (GAO, 2010).

Para Ganzleben et al. (2011), uma possível rota para o controle de nanomateriais específicos em águas superficiais envolveria a categorização deles como substâncias prioritárias, cujos passos envolvidos para tal ainda enfrentam inúmeros desafios, como:

1. Categorizar nanomateriais específicos que ajam como poluentes nas águas como substâncias prioritárias, quando os procedimentos relevantes não foram designados à nanoestrutura;
2. Estabelecer Normas de Qualidade Ambiental relevantes, em um contexto em que os procedimentos estabelecidos para configurá-los foram definidos para a forma macrométrica sem levar em consideração as propriedades específicas e diferenciadas da nanoforma;
3. Definir medidas para monitorar níveis de poluição causados por nanomateriais, quando a capacidade técnica para monitoramento desses materiais em águas superficiais é limitada e onde as Normas de Qualidade Ambiental são violadas;
4. Desencadear ações sob outros atos legislativos, de forma a reduzir ou eliminar a poluição por nanomateriais, em um contexto onde medidas de controle para emissões difusas e de fonte pontuais não foram especificamente designados para isso.

Caso os nanomateriais conseguissem, de fato, serem incluídos na lista das substâncias prioritárias e assumindo que tais materiais possam ser detectados e monitorados nas águas europeias, os Artigos 10.º, 11.º e 16.º da Diretiva-Quadro da Água 2000/60/EC da União Europeia, apresentada no Anexo A, esboçariam as medidas específicas que deveriam ser implementadas para reduzir os danos ambientais (HANSEN; GANZLEBEN; BAUN, 2011).

A Tabela 8 expõe os problemas relacionados à entrada dos nanomateriais na Diretiva-Quadro da Água 2000/60/EC da União Europeia, bem como as lacunas ainda apresentadas, que barram a cobertura desses materiais na diretiva:

Tabela 8: Problemas relacionados à cobertura dos nanomateriais na Diretiva-Quadro da Água 2000/60/EC. Adaptado de Ganzleben et al. (2011).

<b>Problemas</b>	<b>Artigo</b>	<b>Tipo de lacuna, implicações e incertezas</b>
A metodologia atual para categorizar substâncias como prioritárias (por exemplo, o procedimento COMMPS - <i>Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting</i> ) não é aplicável aos nanomateriais, devido à falta de dados de monitoramento e ecotoxicologia para nanomateriais específicos	16	Lacuna de implementação: Os nanomateriais não vão ser identificados como substâncias prioritárias sob o atual procedimento COMMPS
Questões relacionadas à aplicação de uma abordagem baseada em Normas de Qualidade Ambiental para nanomateriais	16	Lacuna da legislação: Incerteza quanto à possibilidade de determinar Normas de Qualidade Ambiental para os nanomateriais no futuro
Não são desenvolvidas medidas de fim-de-linha para controlar descargas de nanomateriais poluentes a partir de fontes pontuais e nem são listadas como BAT dentro do BREF	16	Lacuna de implementação: Opções de controle do processo são muito limitadas
A identificação de nanomateriais como poluentes específicos das bacias hidrográficas é difícil devido à falta de técnicas de monitoramento	Anexo VIII e Anexo V	Lacuna de implementação: Nanomateriais poluentes podem não ser detectados

Por outro lado, de acordo com Ganzleben et al. (2011), o Anexo VIII da Diretiva-Quadro da Água 2000/60/EC da União Europeia, apresentado no Anexo B, que tem como alvo uma série de poluentes metálicos, acaba dando uma abertura para nanomateriais, por insinuar, explicitamente, a inclusão de formas nanométricas de metais e de compostos metálicos, bem como dos nanomateriais que ficam em suspensão na água. No entanto, é provável que as concentrações limites dos Padrões de Qualidade Ambiental estabelecidas para os poluentes presentes neste Anexo VIII não sejam aplicáveis à nanoforma, justamente porque, nesse caso, os riscos nem sempre estão associados ao aumento da concentração (GANZLEBEN et al., 2011).

Hansen, Ganzleben e Baun (2011) reconhecem que, mesmo a menor mudança nas propriedades físico-químicas pode tornar dois nanomateriais, de mesma forma



molecular, completamente diferentes um do outro em termos de caracterização, destinação ambiental e comportamento. Por conta disso, qualquer programa de monitoramento ambiental deve ser direcionado para nanomateriais específicos, o que não é algo a ser facilmente realizado (HANSEN; GANZLEBEN; BAUN, 2011).

Os nanomateriais são semelhantes às substâncias macrométricas e/ou aos produtos químicos, no que tange sua toxicidade: alguns são tóxicos e outros não; só que os riscos possíveis estão associados à nanomateriais específicos, de forma que sua avaliação de risco deve ser feita caso a caso, utilizando informações pertinentes (COMISSÃO EUROPEIA, 2012).

Para superar as limitações apresentadas quando se trata de nanomateriais, Hansen, Ganzleben e Baun (2011) recomendam que:

1. Evidências (eco)toxicológicas e a possibilidade de contaminação ambiental generalizada de certos nanomateriais sejam utilizadas para selecionar substâncias prioritárias;
2. Os recursos sejam alocados para obter uma compreensão científica mais aprofundada dos processos ambientais que constituem a base das Normas de Qualidade Ambiental de hoje;
3. O ‘monitoramento *upstream*’ seja implementado através de um mapeamento sistemático do volume da produção de nanomateriais, concentração de produtos, penetração no mercado, uso dispersivo *versus* não dispersivo, etc, para traçar as tendências da exposição ambiental em um determinado distrito de bacia hidrográfica;
4. O foco seja aumentado para nanomateriais artificiais ambientalmente benignos, de forma a prevenir fontes pontuais e difusas de emissões no futuro.

## 5. PRESENÇA DE NANOPARTÍCULAS NO MEIO AMBIENTE

### 5.1. ROTAS DE EXPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS NO MEIO AMBIENTE

As características na nanotecnologia que a tornam uma ferramenta nova tão poderosa também levam à exposição dos seres humanos e dos receptores ecológicos aos nanomateriais artificiais. Não só o tamanho das nanopartículas artificiais, por exemplo, que influenciam na liberação desses materiais no ambiente, mas a sua forma, seu revestimento, e outras características da sua superfície também controlam o destino e o transporte ambiental desses materiais (ABBOTT; MAYNARD, 2010).

As principais rotas de exposição de nanopartículas no meio ambiente são através do solo, de sedimentos, da atmosfera e de sistemas aquáticos (PASCOLINO; MARCONE; JARDIM, 2010). Os diferentes tipos de utilização dos nanomateriais determinam, até certo ponto, o cenário mais provável para o destino da liberação desses materiais (WATERA, 2013).

As principais portas de entrada dos nanomateriais sintéticos nos organismos-receptores são: absorção através da membrana celular, inalação, ingestão e assimilação através de superfícies epiteliais externas (como com o uso de cosméticos), conforme ilustradas na Figura 20 (PASCOLINO; MARCONE; JARDIM, 2010).

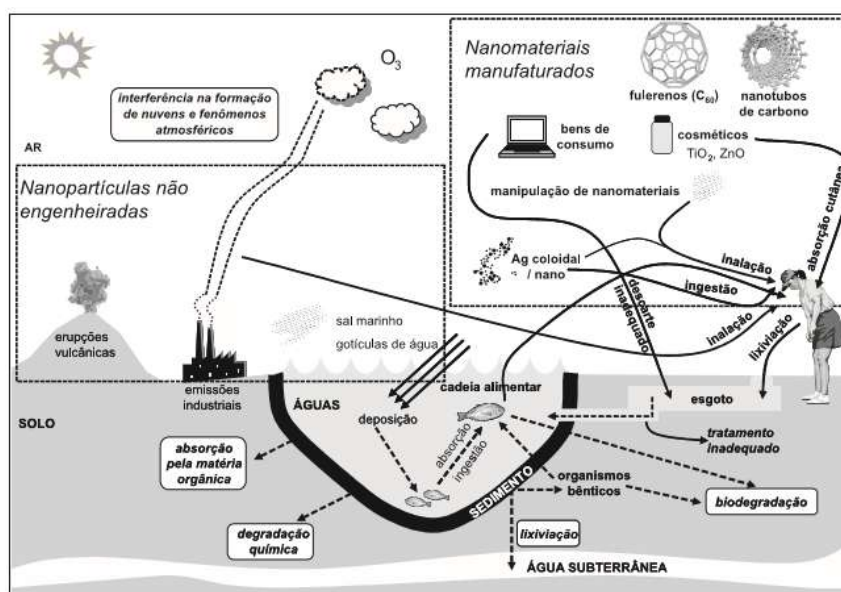


Figura 20: Principais fontes, rotas de exposição e processos de interação das nanopartículas com o ambiente e organismos vivos. Fonte: Pascolino, Marcone e Jardim (2010).

As exposições ocupacional, ambiental e de consumo aos nanomateriais devem ser caracterizadas durante todo o ciclo de vida dos produtos – manufatura, uso e descarte (ABBOTT; MAYNARD, 2010). A Figura 21 demonstra os diferentes caminhos durante o ciclo de vida de um produto que podem liberar nanopartículas para o meio ambiente. As caixas azuis representam as maneiras possíveis de gerenciar os resíduos, e as caixas em verde, as possíveis emissões ao meio ambiente provindas dos nanomateriais sintéticos.

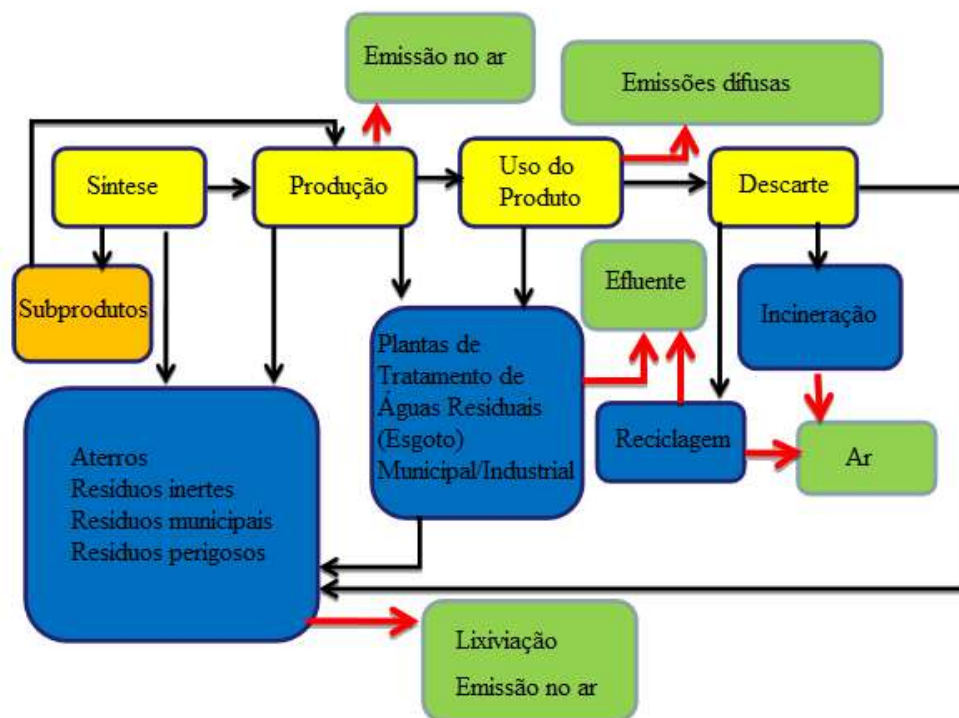


Figura 21: Caminhos até a emissão de nanomateriais artificiais no meio ambiente. Adaptado de Ganzleben; Hansen (2012).

No que tange às emissões de nanopartículas na água por parte das indústrias, não se tem disponível nenhum dado analítico, porém dados de modelagem são usados para estimar emissões de nanomateriais a partir da sua produção, fabricação e consumo no ar, na água e no solo (GANZLEBEN; HANSEN, 2012).

As nanopartículas sintéticas compostos por materiais como ZnO, TiO<sub>2</sub>, Ag e CuO, estão sendo incorporadas em produtos de consumo, tais como cosméticos, farmacêuticos e têxteis (JUDY; BRETSCHE, 2016). Acredita-se que a liberação seja mais significativa em cremes e cosméticos que contenham nanomateriais e que sejam destinados após o uso a sistemas de esgoto, como também em produtos têxteis

constituídos desses materiais, após sua lavagem, em detergentes e em máquinas de lavar que usam nanoplata, mesmo que esteja em emulsão (GANZLEBEN et al., 2011).

De acordo com Ganzleben et al. (2011), o derramamento de óleos, combustíveis e lubrificantes que contenham nanopartículas acabam sendo também uma fonte de exposição nas estradas, com lavagem em sistemas de esgoto, águas do solo e da superfície. Existem também algumas aplicações de nanomateriais onde sua liberação para o meio ambiente é inerente à sua função, como remediação do solo, purificação da água e limpeza, entre outros (GANZLEBEN et al., 2011).

Judy e Bertsch (2016) explicam que a entrada dos nanomateriais sintéticos em ecossistemas agrários se dá através de áreas onde biossólidos são utilizados como fertilizantes, ou com o uso de pesticidas que contenham tais nanomateriais. Essas aplicações agrícolas apresentam grande possibilidade de descargas generalizadas e de alto volume de nanopartículas nos agroecossistemas (JUDY; BERTSCH, 2016).

Para Ganzleben e Hansen (2012), aterros representam também possíveis fontes pontuais de emissões de nanomateriais aos solos e à água, através de vazamentos. A fonte desses materiais é o descarte de nanoprodutos por consumidores ao final do seu ciclo de vida, e o subsequente destino ao lixo municipal, seguido do aterro sanitário, como é o caso dos fulerenos (GANZLEBEN; HANSEN, 2012).

Keller et al. (2013) estimam que de 63 a 91% de todo o volume global produzido de nanomateriais em 2010 destinaram-se a aterros, liberando para os solos de 8 a 28% deste volume, de 0,4 a 7% para os corpos hídricos e de 0,1 a 1,5% para a atmosfera. A Figura 22 mostra o fluxo global de nanomateriais sintéticos em 2010 (toneladas métricas/a) desde as aplicações, representadas pelos números de 1 a 8, até o eventual descarte ou liberação deles para o meio ambiente, estando a produção à esquerda e o local de descarte à direita (KELLER et al, 2013).

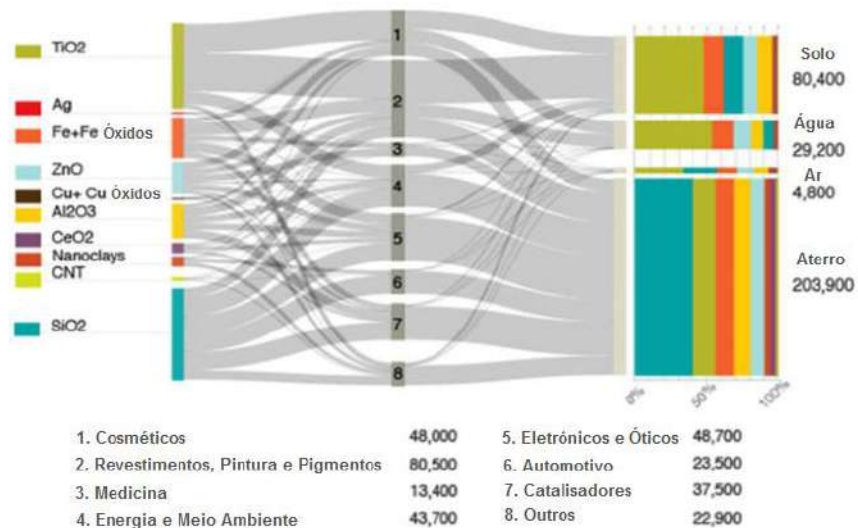


Figura 22: Fluxo global de nanomateriais sintéticos em 2010 em toneladas métricas/ano. Adaptado de Keller et al. (2013).

Constata-se que os sistemas hídricos recebem mais nanopartículas de  $TiO_2$ , depois de óxidos de ferro e ferro,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e, por último, argilas nanoestruturadas unidimensionais (*nanoclays*). Como parte majoritária das emissões em efluentes, no solo e no ar, a Figura 23 detalha o fluxo global em toneladas métricas por ano das emissões causadas pelas nanopartículas de  $TiO_2$ , levando em consideração suas aplicações desde a produção até seu descarte. Da Figura, constata-se que 47,7 mil toneladas métricas da produção vão para estações de tratamento de efluentes (ETEs), e 8,7 mil vão para incineração, por ano.

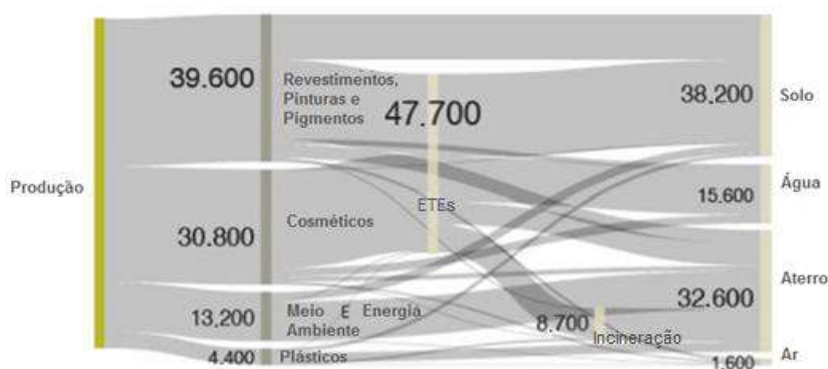


Figura 23: Fluxo global em toneladas métricas/a das nanopartículas de  $TiO_2$ . Adaptado de Keller et al. (2013).

Gottschalk et al. (2009) utilizaram modelos para simular o fluxo em toneladas por ano (t/a) nos Estados Unidos dos seguintes nanomateriais sintéticos (ENMs):  $TiO_2$ ,

ZnO, Ag e nanotubos de carbonos (CNTs). Os maiores fluxos foram encontrados para as nanopartículas de óxido de titânio (nano-TiO<sub>2</sub>), que se destinam principalmente às estações de tratamento de esgoto (1586,4µg/L) e aterros sanitários (940,1µg/L). Aproximadamente 432µg/L dessas partículas se encaminham, ao final, a águas de superfície. Em seguida, estavam as nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO) seguindo também, na maior parte, para os sistemas de tratamento de esgoto (460,2µg/L). Os valores encontrados para a nano-Ag e o CNT não foram tão significativos (GOTTSCHALK et al., 2009).

Segundo Ganzleben et al. (2011), a liberação para o meio ambiente depende, na realidade, da mobilidade dos nanomateriais dentro do produto. Em uma matriz sólida, eles estão praticamente imóveis (GANZLEBEN et al., 2011), não levando à exposição humana ou ambiental enquanto permanecem fixos (ABBOTT; MAYNARD, 2010), sendo seu destino mais provável os aterros sanitários (WATERRA, 2013). Por outro lado, dentro de um líquido, estão mais dispersos (GANZLEBEN et al., 2011) e devem, provavelmente, chegar às plantas de tratamento de esgoto (WATERRA, 2013).

O fato é que os nanomateriais artificiais serão lançados em fluxos de resíduos durante o ciclo de vida desses produtos, e serão concentrados em lodo de esgoto durante o tratamento de águas residuais (JUDY; BERTSCH, 20016).

#### 5.1.1. Presença de Nanopartículas em Efluentes

Muitos caminhos percorridos pelos nanomateriais os levam até os sistemas de esgoto, como o uso de cosméticos, cremes e detergentes, a lavagem de roupas, o uso de tintas, etc., desde que contenham partículas nanométricas (WATERRA, 2013). Essas nanopartículas que são eliminadas entram na corrente de águas residuais urbanas e acabam chegando aos sistemas de tratamento de esgotos.

Quando se trata de fontes difusas, têm-se exemplos como lixiviação de nanomateriais nas águas subterrâneas e posteriormente nas águas superficiais, escoamento de pesticidas contendo esses materiais nanométricos para as terras agrícolas e direcionamento deles para lodo de esgoto, além de lubrificantes derramados que são lavados nas estradas, indo para a descarga de águas pluviais (GANZLEBEN; HANSEN, 2012).

A Tabela 9 expõe cenários para a emissão de nanopartículas a partir de diferentes produtos nos sistemas de tratamento de efluentes. Contribuem para esses

valores apenas dados da rede urbana, não sendo aplicáveis às emissões industriais (BRAR et al., 2009).

Tabela 9: Emissões em grama per capita por dia (g/pc/d) de nanopartículas que se destinam às plantas de tratamento de efluentes. Adaptado de Brar et al. (2009).

<b>Tipo de Produto</b>	<b>Emissão (g/pc/d)</b>	<b>Comentários</b>
Antiperspirante	0,35	50% da população, dose de 0,7 g/d
Loção corporal	1,20	20% da população, dose de 6,0 g/d
Produto de limpeza corporal	0,32	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Limpadores	0,30	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Desodorantes	0,08	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Creme facial	1,64	20% da população, dose de 8,2 g/d
Condicionador de cabelo	0,47	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Produtos de beleza para o cabelo	0,10	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Removedores de cal	0,11	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Pintura	0,09-0,36 mL/pc/ano	Reino Unido, liberação de 1 a 4% durante a limpeza
Detergentes de lavanderia	10,1-20,5	EUA, Suécia, Dinamarca, Finlândia e Noruega
Produtos de higiene oral	0,7	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Perfume	0,05	10% da população, dose de 0,5 g/d
Shampoo	1,83-6,30	Suécia e Dinamarca
Espuma de barbear	0,07	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Sabonete	2,5	Suécia
Produtos de cuidado com a pele	1,3	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca
Amaciantes	16,4	Europa
Produtos para limpeza de janela	0,03	Pesquisa de uso de químicos domésticos na Dinamarca

Brar et al. (2009) sugerem que, quando presentes em níveis rastreáveis ( $\mu\text{g/L}$  ou  $\text{ng/L}$ ), algumas nanopartículas podem ser adicionadas à lista de componentes a serem removidos antes de aplicações de reutilização de água. Por outro lado, quando em altas concentrações ( $\text{mg/L}$ ), elas podem impactar na performance do sistema de tratamento de resíduos através de vários mecanismos, como inibição de microrganismos no tratamento secundário, aumento da turbidez, obstrução de membranas ou afetando a eficiência do processo de desinfecção (BRAR et al., 2009).

A água contaminada com nanopartículas vai passar por processos de purificação, incluindo filtração mecânica e de sedimentos, seguida da digestão por microrganismos e, por último, desinfecção química (LOHSE, 2014). Há ainda nano filtros, nanomateriais funcionando como absorventes, fotocatalisadores de dióxido de titânio e sensores baseados em nanotecnologia, além de nanomateriais usados para remediação de águas subterrâneas, como as nanopartículas de ferro zero valente (GANZLEBEN; HANSEN, 2012).

Segundo Waterra (2013), o destino dos nanomateriais durante vários processos de tratamento de águas residuais, incluindo floculação, sedimentação e filtração, foi investigado por alguns estudos, que descobriram que os processos de tratamento normalmente usados levaram à aglomeração, à agregação e subsequentemente, à sedimentação de grande parte dos nanomateriais, encontrando-se, assim, no lodo de esgoto. Muitas dessas pesquisas observaram a presença de materiais nanoestruturados no efluente final, porém não determinaram se eles estavam na forma de agregados ou de partículas primárias (WATERRA, 2013).

Dessa forma, constata-se que as etapas preliminar, primária e secundária do tratamento de águas residuais recebem nanopartículas junto com o efluente durante o processo, além de conterem etapas que utilizam nanomateriais ao longo do tratamento.

Infelizmente, nenhuma dessas etapas de tratamento é específica para a remoção de nanopartículas (LOHSE, 2014). Apesar de uma parte das nanopartículas saírem do efluente ao longo do tratamento, por absorção, adsorção, aglomeração, agregação, etc., essas etapas não conseguem eliminar completamente os nanomateriais, permanecendo, segundo Lohse (2014) na água purificada que é liberada de volta para o meio ambiente ou continuando no lodo que sobrou do processo de purificação.

Na Austrália, estudos que rastreiam o destino dos nanomateriais sintéticos no processo de tratamento de esgoto descobriram que 90% desses materiais se destinam à fase de lodo (WATERRA, 2013). Dependendo das práticas locais, esse lodo é



descartado em aterros sanitários, incinerados ou aplicados em terras agrícolas como biossólidos, voltando para o meio ambiente (MOHARANA, 2017), sendo sua distribuição respectivamente de 20%, 25% e 55% (GANZLEBEN et al., 2011). Há ainda a possibilidade de o efluente tratado ser descartado em águas, afetando o ecossistema aquático (BRAR et al., 2009).

Em águas salinas, é mais provável que as nanopartículas se aglomerem, formando grandes grupos (GUNSOLUS, 2014), devido à alta concentração iônica, como ocorre com fulerenos em condições de alta salinidade (BRAR et al., 2009).

Por outro lado, Gunsolus (2014) alega que em águas doces as nanopartículas, que possuem superfícies eletricamente carregadas, devem possivelmente repelir umas às outras, permanecendo separadas. Quanto mais as partículas nanométricas se aglomeram, mais elas se aproximam do comportamento de partículas macroscópicas conhecidas (GUNSOLUS, 2014).

De acordo com Gunsolus (2014), quando na presença de matéria orgânica natural, como aquela presente em solos, sedimentos e águas naturais, as nanopartículas tendem a mudar seu comportamento: ao invés de se aglomerarem, elas se tornam mais carregadas negativamente. Por conta disso, mesmo na presença de fatores como salinidade e pH, a matéria orgânica natural pode fazer com que nanopartículas dentro de águas salinas permaneçam em seus tamanhos nano e possivelmente com suas propriedades únicas de nanoestruturas (GUNSOLUS, 2014).

## **5.2. ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS PARA MONITORAMENTO EM EFLUENTES**

A incerteza, a variabilidade dos insumos e as propriedades dos nanomateriais contribuem para a dificuldade de prever a concentração de lodo e de nanomateriais em efluentes (HENDREN et al., 2013), de forma que tornou-se necessária a criação de modelos que descrevessem os caminhos para o transporte das nanopartículas no meio ambiente. Tais modelos têm sido utilizados para prever a Concentração Ambiental Prevista a partir de uma perspectiva do ciclo de vida de produtos contendo nanomateriais (WATERRA, 2013) e a partir de materiais nanométricos utilizados em produtos comerciais (GANZLEBEN et al., 2011).

Modelar o comportamento das nanopartículas pode exigir novos modelos de exposição que rastreiem individualmente as partículas através do meio ambiente, ao mesmo tempo em que mantêm registros quanto à forma da partícula, à área superficial e a outras características da superfície, à medida que as nanopartículas se transformam ou se tornam reativas (ABBOTT; MAYNARD, 2010).

Alguns pesquisadores modelaram a Concentração Ambiental Prevista para nanopartículas sintéticas com base em análises probabilísticas. Uma pesquisa do Centro de Ecologia e Hidrologia do Reino Unido de 2011 estimou a concentração de nanopartículas de prata em efluentes de entrada e saída de nove estações de tratamento de esgoto, encontrando 12ng/L na entrada e 6ng/L na saída para a nanopartícula coloidal (2-450 nm) e 3,3µg/L na entrada e 0,08µg/L na saída para partículas acima de 450 nm (GANZLEBEN et al., 2011).

No estudo do Centro de Ecologia e Hidrologia do Reino Unido, ao longo do tratamento de esgoto, as nanopartículas de prata tiveram sua concentração diminuída, seja quando na forma coloidal, com taxa de remoção de cerca de 50%, seja como nanopartículas, com remoção de aproximadamente 97% (GANZLEBEN et al., 2011).

Vale ressaltar que a forma coloidal apresentou concentração de nano-Ag menos elevada, enquanto que o composto com a maior concentração encontrada foi o nano-TiO<sub>2</sub> em efluentes de tratamento de esgoto. O mesmo ocorre na água: Entre nano-TiO<sub>2</sub>, nanopartícula de prata e nanotubos de carbonos, Mueller e Nowack (2008) encontraram os maiores valores para a Concentração Ambiental Prevista para o nano-TiO<sub>2</sub>, de 0,7 a 16µg/L, contra 0,03µg/L para a nano-Ag e 0,0005µg/L para os CNTs.

Gottschalk et al. (2009) estudaram a Concentração Ambiental Prevista, com base em uma análise probabilística, do ciclo de vida de produtos contendo nanomateriais, como nano-TiO<sub>2</sub>, nano-Ag, nano-ZnO, CNTs e fulerenos dos Estados Unidos, Suíça e União Europeia, conforme mostra a Tabela 10.

Dentre todos os nanomateriais estudados, o nano-TiO<sub>2</sub>, seguido do nano-ZnO, foi o que apresentou a maior concentração tanto nas águas de superfície, quanto no efluente e no lodo de estações de tratamento de esgoto (ETE).

Tabela 10: Resultados simulados para a Concentração Ambiental Prevista. Adaptado de Gottschalk et al. (2009).

	União Europeia			Estados Unidos			Suíça		
	***	Mín	Máx	***	Mín	Máx	***	Mín	Máx
<b>Nano-TiO<sub>2</sub></b>									
Águas de superfície (µg/L)	0,015	0,012	0,057	0,002	0,002	0,010	0,021	0,016	0,085
Efluente de ETE (µg/L)	3,47	2,50	10,8	1,75	1,37	6,70	4,28	3,50	16,3
Lodo de ETE (mg/kg)	136	100	433	137	107	523	211	172	802
<b>Nano-ZnO</b>									
Águas de superfície (µg/L)	0,010	0,008	0,055	0,001	0,001	0,003	0,013	0,011	0,058
Efluente de ETE (µg/L)	0,432	0,340	1,42	0,3	0,22	0,74	0,441	0,343	1,32
Lodo de ETE (mg/kg)	17,1	13,6	57,0	23,2	17,4	57,7	21,4	16,8	64,7
<b>Nano-Ag</b>									
Águas de superfície (ng/L)	0,764	0,588	2,16	0,116	0,088	0,428	0,717	0,555	2,63
Efluente de ETE (ng/L)	42,5	32,9	111	21,0	16,4	74,7	38,7	29,8	127
Lodo de ETE (mg/kg)	1,68	1,31	4,44	1,55	1,29	5,86	1,88	1,46	6,24
<b>Nanotubo de Carbono (CNT)</b>									
Águas de superfície (ng/L)	0,004	0,004	0,021	0,001	0,001	0,004	0,003	0,003	0,025
Efluente de ETE (ng/L)	14,8	11,4	31,5	8,6	6,6	18,4	11,8	7,6	19,1
Lodo de ETE (mg/kg)	0,062	0,047	0,129	0,068	0,053	0,147	0,069	0,051	0,129
<b>Fulerenos</b>									
Águas de superfície (ng/L)	0,017	0,015	0,12	0,003	0,002	0,021	0,04	0,018	0,19
Efluente de ETE (ng/L)	5,2	4,23	26,4	4,6	4,49	32,66	3,82	3,69	25,1
Lodo de ETE (mg/kg)	0,012	0,009	0,055	0,01	0,009	0,068	0,011	0,010	0,068

\*\*\* Equivale ao valor mais frequente.

O primeiro estudo existente sobre a concentração estimada de nano-TiO<sub>2</sub> em águas superficiais ocorreu na Suíça e foi publicado por Kaegi et al. em 2008. Eles investigaram a presença de partículas de TiO<sub>2</sub>, por serem utilizadas em grandes

quantidades na pintura de fachadas exteriores como clareadores, desde a pintura até o descarte em águas de superfície. Foi possível detectar nanopartículas, ao identificá-las pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análises químicas, estimando o número de partículas nano-TiO<sub>2</sub> em amostras de efluente de 3,5x10<sup>7</sup> partículas/L para partículas menores que 100 nm (KAEGI et al., 2008).

Na realidade, o primeiro estudo capaz de identificar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em efluentes de estações de tratamento de esgoto ocorreu através do método MET de alta resolução foi realizado por Westerhoff et al. (2011). Esta técnica indicou que o tamanho das partículas variava de 4 a 30 nm em diâmetro e que elas eram esféricas (WESTERHOFF et al. (2011).

Benn e Westerhoff (2008) investigaram a liberação de nanopartículas de prata (nano-Ag) de roupas comerciais (meias) na água e o seu destino até as plantas de tratamento de águas residuais. Segundo os pesquisadores, cinco dos seis tipos de meia apresentaram níveis de prata detectáveis, somando até 1360µg-Ag/g-meia juntos (BENN; WESTERHOFF, 2008). Blaser et al. (2008) concluíram que nanopartículas de prata contribuem apenas com 1 a 15% para o total de prata liberado no meio ambiente.

Monitorar o destino e o transporte dos nanomateriais artificiais é ainda complicado, por não haver um conjunto definido de métricas padronizadas para medir de forma consistente (ABBOTT; MAYNARD, 2010) e nem métodos analíticos eficientes e econômicos para monitorar a presença de nanopartículas no meio ambiente (GANZLEBEN et al., 2011).

Uma matriz métrica de exposição poderia organizar dados existentes ao relacionar possíveis rotas de exposição (dérmica, inalação, ingestão, ocular) com medidas existentes de características importantes de materiais em nanoescala, como número de partícula, massa, distribuição de tamanho e carga (ABBOTT; MAYNARD, 2010).

A Tabela 11 mostra a disponibilidade dos diferentes tipos de dados, separados em analíticos, de simulação e de modelagem, para a determinação da exposição de nanopartículas ao meio ambiente e que poderiam se adequar às análises de risco sob a legislação ambiental europeia (GANZLEBEN; HANSEN, 2012).

Tabela 11: Indicação da disponibilidade de dados de exposição para nanomateriais que possam se encaixar em avaliações de risco na legislação da União Europeia. Adaptado de Ganzleben; Hansen (2012).

<b>Legislação</b>	<b>Dados Analíticos</b>	<b>Estudos de Simulação</b>	<b>Dados de Modelagem</b>
Diretiva-Quadro da Água			X
Diretiva sobre Águas Subterrâneas			
Diretiva sobre Água Potável	X		X
Diretiva sobre Águas Residuais Urbanas	X	X	X
Diretiva de Lodo de Esgoto	X	X	X
Diretiva de Aterro Sanitário		X	X
Diretiva-Quadro de Resíduos	X	X	X
Diretiva de Qualidade do Ar	X		X
Diretiva de Emissões Industriais	X	X	X

Percebe-se que ainda faltam alguns estudos e dados para terem-se disponíveis informações mais precisas sobre a exposição dos nanomateriais ao meio ambiente. Dados de Modelagem são os mais encontrados, principalmente os que modelam curvas de concentração de nanopartículas específicas em determinado meio.

Dados modelados ou experimentais para concentrações de efluentes de plantas de tratamento de águas residuais existem apenas para cinco dos nanomateriais sintéticos mais comuns listados na Tabela 2 (WATERRA, 2013).

Não foram encontrados dados mais atuais, de forma que foi considerada que a situação descrita ainda persiste.

### **5.3. REMOÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE EFLUENTES**

Saber o fluxo e as concentrações das nanopartículas no meio ambiente, bem como monitorá-los é de suma importância para poder contribuir efetivamente na remoção dessas partículas, minimizando os riscos causados pela exposição das nanopartículas, principalmente em efluentes.

Westerhoff et al. (2011) determinaram a concentração de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no esgoto bruto e no efluente tratado de dez estações de tratamento de esgoto no Arizona, nos Estados Unidos. Para o esgoto bruto foram encontrados valores de 181 a

1233 $\mu\text{g/L}$ , sendo a mediana das 26 amostras analisadas 321 $\mu\text{g/L}$  e, com uma taxa de remoção de 96% de nano-TiO<sub>2</sub>, o efluente de saída teve sua concentração inferior a 20 $\mu\text{g/L}$  (WESTERHOFF et al., 2011).

A remoção de nanopartículas em efluentes tratados é afetada pelo design e pela eficiência operacional de cada operação unitária existente em uma planta de tratamento de esgoto (WESTERHOFF et al., 2011).

Brar et al. (2009) explicam que as nanopartículas só podem ser removidas durante o tratamento preliminar de uma ETE caso sejam agregadas aos detritos ou a outras partículas grandes que são eliminadas, compondo o lodo biológico, o que não é, porém, o que acontece com a maior parte delas. Apesar de ser improvável que essas NPs sejam, em grande parte, retiradas também pelo tratamento primário, esta etapa utiliza extensivamente coagulantes, que podem adsorvê-las, aglomerando-as e levando-as ao lodo de esgoto, assim como elas podem se agregar a outras nanopartículas (BRAR et al., 2009).

Zhang et al. (2007) encontraram em um estudo sobre o tratamento de águas que a coagulação com 60 mg/L de sulfato de alumínio hidratado (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.16H<sub>2</sub>O), seguida da floculação podem remover de 20 a 60% da massa total de nanopartículas, e que a remoção poderia melhorar com um filtro de 450 nm, retirando, juntos, mais de 90% delas.

Durante a simulação do tratamento primário de uma ETE na China, mais de 90% das nanopartículas de prata permaneceram na camada superior do efluente como sobrenadante, indicando que a maioria delas passa ainda para as próximas etapas, mesmo com alta concentração de sólidos suspensos do efluente de entrada (HOU et al., 2012).

O tratamento secundário, biológico, designado para decompor compostos domésticos e industriais através de processos metabólicos e crescimento celular, pode afetar a remoção de nanopartículas positivamente (WESTERHOFF et al., 2011), de forma mais significativa que o tratamento primário. No entanto, para Westerhoff et al. (2011), tanto a micro quanto a ultrafiltração são capazes de remover a maior quantidade de nanopartículas quando se comparam filtros ou processo de lodo ativado com a convencional sedimentação secundária gravitacional.

Segundo Hou et al. (2012), nanopartículas de prata foram retidas no tratamento secundário pelos bio-sólidos no processo sequencial de bateladas, utilizado para simular operações de aeração e clarificação secundária de uma ETE. O resultado encontrado

coincide com o modelo estudado por Benn e Westerhoff (2008) de que biossólidos removem mais de 99,9% de nano-Ag do esgoto (HOU et al., 2012).

Hou et al. (2012) encontraram, além disso, que a entrada contínua de nanopartículas de prata no esgoto não altera significativamente a redução da DQO e nem a remoção de nitrogênio amoniacal no processo de lodo ativado em ETES municipais da China.

De acordo com Brar et al. (2009), no tratamento secundário, as nanopartículas podem se aderir à superfície de microrganismos ou a substâncias poliméricas extracelulares associadas à eles, formando filmes que podem ter efeitos vitais à atividade metabólica, ou pode ocorrer ainda difusão. As nanopartículas podem também se agregar umas às outras, de forma que irão, no lodo de esgoto, ou se depositar, podendo sofrer dessorção, ou se complexar/ionizar (BRAR et al., 2009).

A Figura 24 demonstra a remoção de nanopartículas de prata em efluentes de uma fábrica de algodão pela bactéria *Chromobacterium violaceum*, através do espectro no Ultravioleta, obtido por Durán et al. (2007).

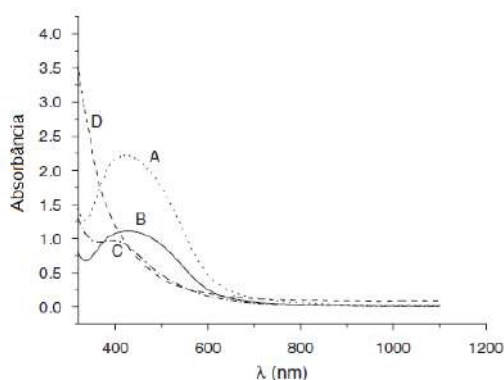


Figura 24: Tratamento secundário de efluente de uma fábrica de algodão.

UFC: Unidade Formadora de Colônia. (A) antes do tratamento, (B) depois do tratamento com  $10^2$  UFC/ml da cultura de *C. violaceum*, (C) depois do tratamento com  $10^5$  UFC/ml da cultura de *C. violaceum*, (D) depois do tratamento com  $10^8$  UFC/ml da cultura de *C. violaceum*. Fonte: Durán et al. (2007).

É possível concluir que o tratamento com a cultura de *C. violaceum* foi eficiente, principalmente conforme a concentração bacteriana aumenta. Durán et al. (2007) explicam que o tratamento é baseado em bioissorção.

Limbach et al. (2008) investigaram, em um modelo de bancada, a influência da presença de tensoativos no lodo da etapa secundária de uma estação de tratamento de esgoto na Suíça. Segundo o estudo, embora a maioria das nanopartículas de óxidos

possa ser capturada por adesão ao lodo, uma parte significativa delas acaba escapando do sistema de tratamento de águas residuais, mostrando que o tratamento secundário possui uma capacidade limitada para remover completamente as nanopartículas de óxidos das águas residuais, mas que tanto a presença dos tensoativos quanto a carga superficial das partículas favoreceram a sua remoção (LIMBACH et al., 2008).

Percebe-se que há uma controvérsia nas conclusões de alguns autores, caso fossem comparadas as nanopartículas de modo geral. Hou et al. (2012) e Benn e Westerhoff (2008), por exemplo, alegam o contrário de Limbach et al. (2008), ao concluírem que o tratamento secundário remove praticamente todas as nanopartículas, enquanto o estudo de Limbach et al. (2008) mostra a capacidade limitada desta etapa, afirmando que o tratamento secundário não é muito eficiente. É possível que a diferença encontrada por eles para o tratamento secundário esteja no uso de nanopartículas diferentes: de prata e de óxidos em geral, respectivamente, já que tanto a determinação ou modelagem da concentração quanto o processo de remoção de nanopartículas devem ser feitos caso a caso. Devido à pouca quantidade de estudos e à falta de definições exatas nesta área, muitos questionamentos e pesquisas devem ainda ser feitos.

Gottschalk et al. (2009) utilizaram alguns estudos para assumir os seguintes valores para as eficiências de remoção das nanopartículas: 90,6 a 99,5% para nano-Ag, nano-TiO<sub>2</sub> e nano-ZnO em efluentes de estações de tratamento de esgoto: entre 96,3 e 99,7% para os nanotubos de carbono em água. Não foram encontrados valores para os fulerenos, porque devido aos seus diferentes tipos, não foi possível quantificar a eficiência do tratamento (GOTTSCHALK et al., 2009).

Alguns estudos experimentais mostram, ainda, que as nanopartículas podem alterar seu comportamento de acordo com o meio em que estão inseridas, como em fluidos biológicos, através de adsorção proteica, implicando em aglomeração, difusão e sedimentação, que mudam drasticamente caso estas partículas estejam inseridas em águas residuais, ao invés de água pura (LIMBACH et al., 2008).

O estudo da Waterra (2013) reporta a possibilidade da transformação de nanopartículas de prata e/ou suas espécies iônicas durante o tratamento anaeróbio na presença de compostos de enxofre, como por exemplo, a conversão de nanopartículas de prata metálica em nano-Ag<sub>2</sub>S, uma forma menos tóxica (WATERRA, 2013). Há ainda pesquisas sobre a mudança na característica hidrofóbica do fulereno C<sub>60</sub>, que é insolúvel em água, porém forma um coloide aquoso espontaneamente contendo agregados de nanopartículas (BRAR et al., 2009).



## 6. ECOTOXICOLOGIA DE AMOSTRAS COM NANOPARTÍCULAS

Quando se trata da poluição causada por nanopartículas, deve-se levar em conta tanto as possíveis interações com outros contaminantes ambientais quanto a toxicidade dessas partículas (BRAR et al., 2009).

De acordo com FARRÉ et al. (2009), as variadas formas como as partículas podem se apresentar quando em contato com o meio ambiente ou com organismos vivos são fatores muito importantes para o estudo da toxicidade. As nanopartículas podem estar presentes como aglomerados ou na sua forma livre, conforme ilustra a Figura 25, sendo também possível que diferentes grupamentos químicos presentes no meio realizem a funcionalização da superfície das mesmas (FARRÉ et al., 2009).

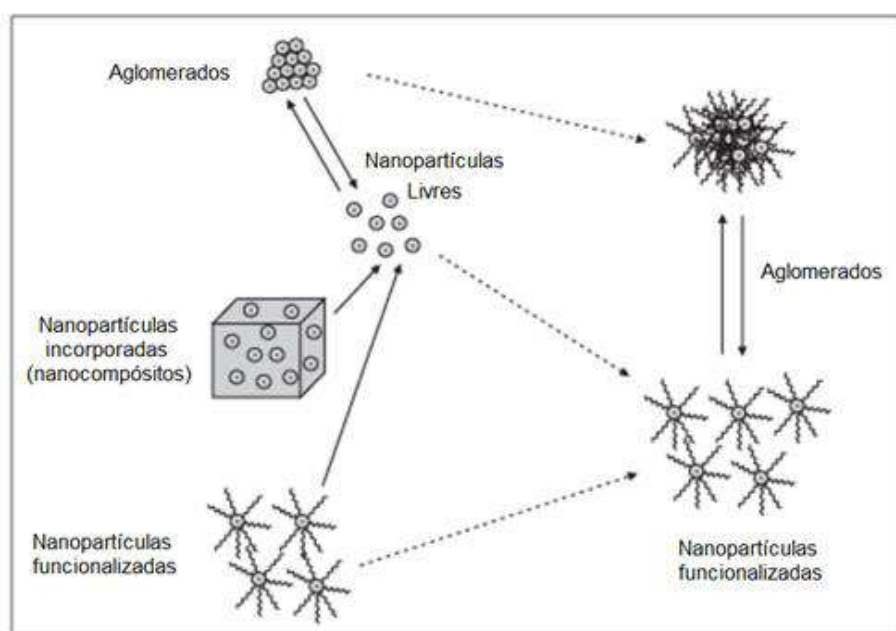


Figura 25: Principais fenômenos de modificação das nanopartículas. Adaptado de Farré et al. (2009).

A Figura 26 mostra outros dois estados possíveis das nanopartículas em meios aquáticos: agregados ou dissolvidos. De acordo com o meio, elas se encontram em diferentes formas. Deve haver cautela e senso crítico para as mesmas, visto que quando aglomeradas ou dissolvidas, sem a devida proteção que as torne estáveis, não mais são consideradas nanopartículas, mas coloides.

### Exemplos de nanopartículas e seus estados em meios ecotóxicos padrões

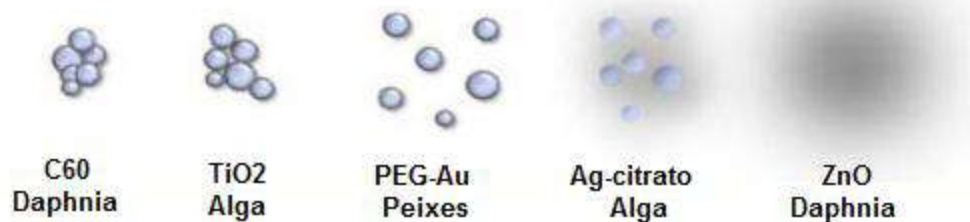


Figura 26: Ilustração dos diferentes estados possíveis das nanopartículas em meios aquáticos junto com exemplos de NPs em diferentes ensaios padrões de toxicidade. Da esquerda à direita: agregados, aglomerados, partículas únicas, parcialmente dissolvidas, totalmente dissolvidas. Adaptado de Skjolding et al. (2016)

Ainda se sabe pouco a respeito dos efeitos dos nanomateriais sobre os organismos e seus impactos sobre os ecossistemas. No entanto, apesar da falta de dados ecotoxicológicos para a maioria dos nanomateriais testados, como fulerenos, nanotubos de carbono, nano-TiO<sub>2</sub>, nano-ZnO e nano prata (GANZLEBEN et al., 2011), muitos aspectos importantes estão surgindo, segundo Handy et al. (2012), incluindo a demonstração da ecotoxicidade para peixes e invertebrados em laboratório, em níveis de mg/L de nanopartículas.

A ecotoxicidade de nanomateriais provavelmente é alterada por fatores ambientais que mudam o comportamento coloidal das partículas, como pH, força iônica, íons divalentes e a presença de matéria orgânica (HANDY et al., 2012).

Para Crane et al. (2008), somente a dosagem oral fornece uma garantia justa de que o organismo foi exposto a uma dose específica de nanopartículas; a exposição através do meio externo apresenta certa incerteza quanto aos ensaios de ecotoxicidade, principalmente quando tais partículas estão agregadas.

Segundo Handy et al. (2012), as estratégias de ensaios regulatórios têm sido projetadas de modo que sejam úteis para diferentes tipos de químicos, não havendo necessidade de inventar um novo protocolo sempre que uma nova substância surge. Esse conceito é criticamente importante quando se trata de nanomateriais (HANDY et al., 2012).

Crane et al. (2008) investigaram e confirmaram que os ensaios padrões atuais de toxicidade para químicos convencionais são adequados para avaliar os perigos das

nanopartículas sintéticas. Inclusive, os parâmetros estabelecidos para os objetivos finais dos ensaios são basicamente os mesmos: mortalidade, taxa de crescimento e reprodução (CRANE et al., 2008).

No entanto, ainda há a necessidade de modificação ou validação de detalhes em cada ensaio ou grupo de ensaio quando se deseja trabalhar com nanomateriais (CRANE et al., 2008). Como esses materiais apresentam respostas tóxicas, pesquisadores têm estudado uma variedade de parâmetros, como ensaios fisiológicos e comportamentais, histologia e métodos bioquímicos e moleculares para serem utilizados também como objetivos finais dos ensaios de toxicidade (HANDY et al., 2012).

Não só outros parâmetros foram e estão sendo estudados, mas também as próprias orientações da OECD (Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico) para ensaios de ecotoxicidade com nanomateriais. Alguns guias foram dados como insuficientes, por aceitarem o uso de substâncias químicas como solventes, emulsificantes e dispersantes em solução, enquanto os nanomateriais tendem a se apresentar de forma bem diferente quando dispersos em líquidos, implicando nos resultados obtidos nos ensaios (GANZLEBEN et al., 2011).

A Tabela 12 resume as informações acerca dos ensaios de ecotoxicidade padronizados pela OECD em 2007 e usados para averiguar os perigos ambientais associados a substâncias químicas. Até 2010 não havia ainda, segundo Pascolino, Marcone e Jardim (2010) uma padronização específica para ensaios de ecotoxicidade em nanomateriais, mas sim uma adaptação dos já existentes para substâncias químicas. Na realidade, até hoje os ensaios padrões são frequentemente revisados.

A Tabela 13 apresenta uma visão geral dos métodos revisados, até 2016, aplicados para ensaios em efluentes. Embora a Tabela 12 não esteja completamente atualizada, ela foi mantida para corroborar Ganzleben et al. (2011) e para detalhar as orientações da OECD utilizadas em ambientes aquáticos.

Outros guias podem também ser usados para ensaios de toxicidade com nanomateriais, como as orientações da *Environment Canada* EPS1/RM/11E para ensaios agudos de letalidade usando *Daphnia spp.*; guia do Ministério do Meio Ambiente do Japão para a inibição do crescimento de algas, ensaios agudos de imobilização em daphnídeos e ensaios de toxicidade aguda em peixes; e da *International Standard* ISO 6341:1996 para a qualidade da água, determinando a inibição da mobilidade de *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) através de ensaios de toxicidade aguda (OECD, 2009).

Tabela 12: Resumo dos ensaios padrões de ecotoxicidade da OECD. Adaptado de Crane et al. (2008).

<b>Número da Diretriz</b>	<b>Organismos-testes</b>	<b>Solução-teste</b>	<b>Método de dosagem</b>	<b>Duração do ensaio</b>	<b>Parâmetro final</b>
OECD 201 (ensaio de inibição do crescimento de algas)	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> <i>Desmodesmus subspicatus</i> <i>Navicula pelliculosa</i> <i>Anabaena flos-aquae</i> <i>Synechococcus leopoliensis</i>	Meio de crescimento OECD e EPA	Dosado no meio. Podem ser usados solventes.	72 h	ErC <sub>10/20/50</sub> , CENO, CEO
OECD 202 (pulga d'água – toxicidade aguda, imobilização)	<i>Daphnia magna</i>	Água natural	Dosado na água. Solventes, emulsificantes e dispersantes devem ser evitados.	48 h	CE <sub>50</sub>
OECD 203 (peixe – toxicidade aguda)	<i>Brachydanio rerio</i> <i>Pimephales promelas</i> <i>Cyprinus carpio</i> <i>Oryzias latipes</i> <i>Poecilia reticulata</i> <i>Lepomis macrochirus</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i>	Água natural	Dosado na água. Podem ser usados solventes, emulsificantes e dispersantes.	96 h	CL <sub>50</sub>
OECD 204 (peixe – toxicidade crônica)	<i>Brachydanio rerio</i> <i>Pimephales promelas</i> <i>Cyprinus carpio</i> <i>Oryzias latipes</i> <i>Poecilia reticulata</i> <i>Lepomis macrochirus</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i>	Água natural	Dosado na água. Podem ser usados solventes, emulsificantes e dispersantes.	14 dias	CE/CL <sub>50</sub> e CENO

Continuação da Tabela 12: Resumo dos ensaios padrões de ecotoxicidade da OECD. Adaptado de Crane et al. (2008).

OECD 209 (lodo ativado – ensaio de inibição da respiração)	Dependente do inoculo de bactérias	Lodo ativado	Dosado diretamente no lodo. Não menciona solventes.	30 minutos e 3 h	CL <sub>20/50/80</sub>
OECD 210 (peixe no início do estágio da vida)	<i>Brachydanio rerio</i> <i>Pimephales promelas</i> <i>Oryzias latipes</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i> <i>Cyprinodon variegatus</i>	Água	Dosado na água. Podem ser usados solventes, emulsificantes e dispersantes.	Até que o controle de peixes seja de alimentação livre	CENO e CEO
OECD 211 (reprodução da pulga d'água)	<i>Daphnia magna</i>	Meios M4 e M7 Elendt	Dosado na água. Podem ser usados solventes, emulsificantes e dispersantes.	21 dias	CE <sub>x</sub> , CENO e CEO
OECD 212 (ensaio de toxicidade aguda no desenvolvimento do peixe – embrião/larva)	<i>Brachydanio rerio</i> <i>Pimephales promelas</i> <i>Oryzias latipes</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i> <i>Lepomis macrochirus</i> <i>Carassius auratus</i> <i>Gadus morhua</i> <i>Clupea harengus</i> <i>Menidia peninsulae</i> <i>Cyprinodon variegatus</i>	Água	Dosado na água. Podem ser usados solventes, emulsificantes e dispersantes.	O ensaio é interrompido logo antes do saco vitelino de qualquer larva em qualquer das câmaras de teste ter sido completamente absorvido, ou antes que a mortalidade por inanição tome controle	CE/CL <sub>x</sub> , CENO e CEO
OECD 215 (crescimento de peixes jovens)	<i>Oncorhynchus mykiss</i> <i>Oryzias latipes</i> <i>Danio rerio</i>	Água	Dosado na água. Podem ser usados solventes, emulsificantes e dispersantes.	28 dias	CE <sub>x</sub> , CENO e CEO

Tabela 13: Visão geral sobre os ensaios padrões de ecotoxicidade aplicados a efluentes e ambientes aquáticos. Adaptado de Rasmussen et al. (2016).

Nanomateriais	Fulerenos	SWNTs	MWNTs	Prata	Ouro	TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	Dendrímeros
Parâmetros	C <sub>60</sub>									
Peixes	OECD 203 e literatura	OECD 203, OECD204 e literatura	OECD 203, OECD 204	OECD 203, OECD 210, OECD 212, ensaio de ecotoxicidade em embriões de peixes, DIN 384 15 T6	OECD 203, ensaios em embriões de peixes	OECD 212, OECD 236	OECD 212	-	OECD 203 (realizado em 1991)	Literatura: Ensaio de toxicidade em embriões de <i>Danio rerio</i>
Crustáceos	-	OECD 202, OECD 211 e literatura	OECD 202, OECD 211	OECD 202	OECD 202	OECD 202, ISO 10872, EPSI/11RM /33, OECD 219, OECD 225	OECD 202, OECD 211	OECD 202	OECD 202 (realizado em 1991)	Dados da literatura usando o padrão britânico de 1996 para <i>Daphnia magna</i> e ensaios com <i>Thamnocephalus platyurus</i>

Continuação da Tabela 13: Visão geral sobre os ensaios padrões de ecotoxicidade aplicados a efluentes e ambientes aquáticos. Adaptado de Rasmussen et al. (2016).

Algas	-	OECD 201	OECD 201 e literatura	OECD 201	OECD 201	OECD 201, EPSI/RM/25	outro	-	-	Literatura usando OECD 201 e <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>
Microorganismos	-	OECD 209 e literatura	OECD 209 e literatura	DIN 38412-48	ISO 11348-2:2007	OECD 216, OECD 217, OECD 209	-	-	-	Literatura com <i>Vibrio fischeri</i>
Lodo ativado de ETEs	-	OECD 209	OECD 209	-	-	-	-	-	-	-

## 6.1. ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE MAIS UTILIZADOS PARA OS NANOMATERIAIS

De acordo com Pascolino, Marcone e Jardim (2010), os ensaios de toxicidade mais utilizados para nanomateriais no ecossistema aquático são os realizados *in vivo*, e dentre estes, o de toxicidade aguda. O trio de pesquisadores acrescenta, ainda, que a maioria dos ensaios usa nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{C}_{60}$ , por serem mais aplicadas comercialmente.

Com relação aos nanomateriais de carbono (CNM), Freixa et al. (2018) apontaram o aumento gradativo do número de artigos que abordam o tema, conforme ilustrado pela Figura 27a. A Figura 27b mostra que os fulerenos foram os CNMs mais estudados (27%), seguido dos nanotubos de carbono de parede múltipla – MWNT (23%) e de parede simples – SWNT (19%), enquanto apenas 5% dos artigos estudaram os efeitos do grafeno e 3% do negro de carbono. Um número crescente de artigos (23% dos estudados) analisou os efeitos de CNM funcionalizados (f- $\text{C}_{60}$ , f-SWNT, f-MWNT e f-grafeno) (FREIXA et al. (2018).

Dentre os artigos, a maioria deles pesquisou apenas os efeitos a uma espécie de organismo-teste (72%), 19% estudaram 2 ou 3 espécies e apenas 9% avaliaram a ecotoxicidade em organismos de níveis tróficos diferentes (Figura 27c). De maneira geral, os organismos-testes mais estudados para a exposição a esses nanomateriais de carbono foram as bactérias (29%), microcrustáceos (24%), peixes (18%) e algas (13%) (Figura 27d). A espécie *Daphnia magna* foi o organismo mais pesquisado dentre os crustáceos e, dentre os peixes, foi a espécie *Danio rerio*. Finalmente, o estudo de outros grupos é mais raro, incluindo fungos, anfíbios, cianobactérias, protozoários, invertebrados bentônicos, mexilhões e biofilme (FREIXA et al., 2018).



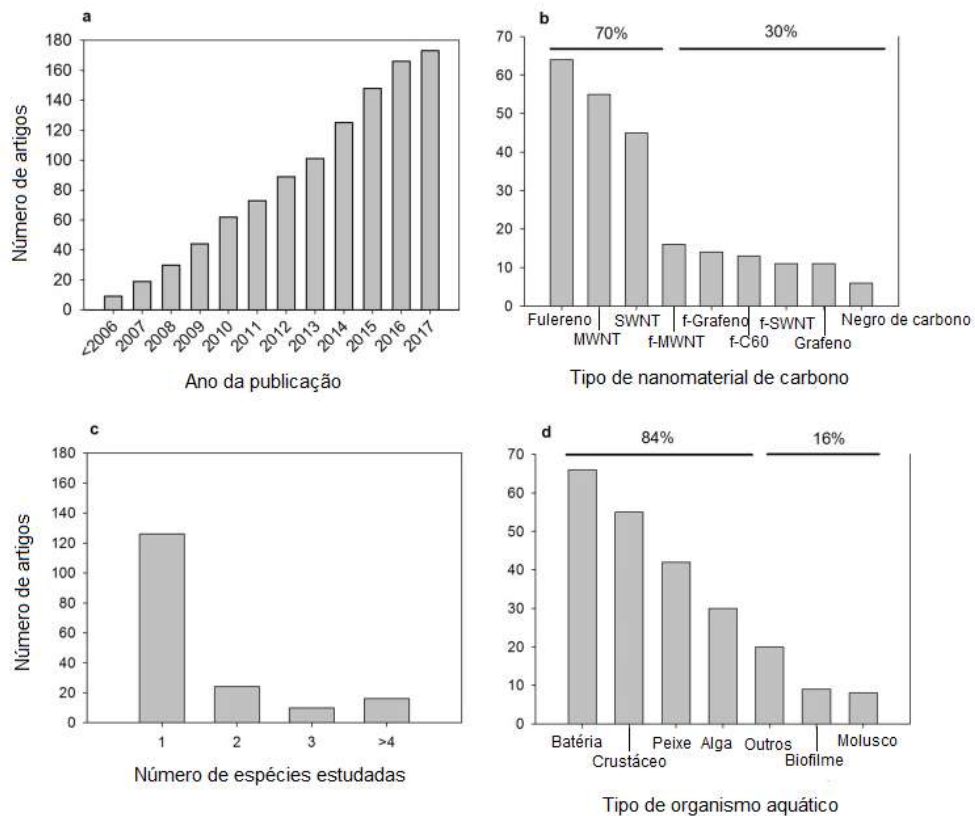


Figura 27: Estudos de artigos baseados em nanomateriais de carbono. Número total de artigos: 176. Mais de um tipo de organismo e de CNM foram usados em algumas pesquisas. Adaptado de Freixa et al. (2018).

Dentre os organismos-testes mais comuns em ensaios de ecotoxicidade aquática, em geral, encontram-se as bactérias (*Aliivibrio fischeri*, anteriormente denominadas *Vibrio fischeri*), peixes (*Danio rerio*), microcrustáceos (*Daphnia magna*) e algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*), sendo organismos do gênero *Daphnia* os mais empregados, conforme ilustrado pela Figura 28, por serem importantes elos na cadeia alimentar entre as algas, que eles consomem e os peixes, que os predam (PASCOLINO; MARCONE; JARDIM, 2010).

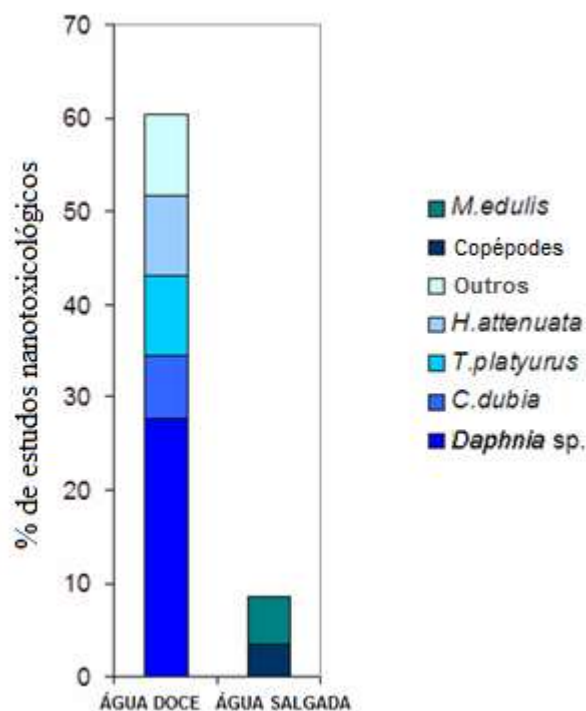


Figura 28: Porcentagem de estudos de ecotoxicidade relacionados aos nanomateriais com diferentes organismos-testes. Adaptado de Cattaneo et al. (2009).

Além disso, os daphnídeos são os mais indicados para avaliação da toxicidade aguda de nanomateriais, em função de sua relativa simplicidade com relação a outros ensaios que utilizam organismos maiores e por ser um organismo representativo, visto que sua extinção poderia causar grave desequilíbrio pela drástica diminuição de peixes (ARTAL et al., 2013).

A espécie *Danio rerio*, representativa do terceiro nível trófico, também vem sendo bastante utilizada em ensaios de ecotoxicidade aquática devido ao seu tamanho pequeno, à facilidade de cultivo e ao seu histórico de uso em pesquisas (GRIFFITT et al., 2008).

Handy et al. (2012) afirmam que o uso de métodos de exposição semi-estática com peixes pode reduzir questões logísticas de descarte de águas residuais e facilitar aspectos da criação de organismos aquáticos relevantes para nanomateriais sintéticos. É possível utilizar estratégias de ensaios *in vitro* modificadas para nanomateriais, mas ainda com risco de falsos negativos em alguns ensaios de ecotoxicidade (HANDY et al., 2012).

Segundo Pascolino, Marcone e Jardim (2010), os ensaios são realizados variando a concentração dos nanomateriais, sendo seus resultados de toxicidade

comparados aos de nanomateriais diferentes e/ou entre tais materiais e substâncias químicas. Para que tal comparação seja realizada corretamente, é imprescindível que as mesmas condições sejam utilizadas, como, por exemplo, os parâmetros da suspensão e o meio (solução) do ensaio (RASMUSSEM et al., 2016).

Os parâmetros de avaliação mais utilizados são a CL<sub>50</sub>, a CENO e a CEO (PASCOLINO; MARCONE; JARDIM, 2010), embora outras métricas se destaquem: tamanho da partícula, área superficial, concentração numérica e carga superficial (OECD, 2009).

Crane et al. (2008) explicam que existem três abordagens para se obter uma solução de armazenamento uniforme para uma substância-teste nanoestruturada: dispersão em detergentes ou agentes semelhantes, dispersão por banho ultrassônico ou dispersão por agitação prolongada. O papel dos dispersantes é separar as nanopartículas em soluções-testes de diferentes concentrações, mas com uma proporção consistente de partículas individuais, de forma a se obter agregados menores em cada solução e uma toxicidade que depende da concentração total, uma vez que a toxicidade é uma função no número e/ou tamanho dos agregados na solução-teste (CRANE et al., 2008).

Por conta dos métodos de preparo de dispersões de armazenamento de nanomateriais sintéticos para ensaios de ecotoxicidade com espécies aquáticas causarem um impacto considerável nos resultados destes (JO et al., 2012), torna-se muito importante sua comparação, em vista dos resultados diferentes obtidos para agitação simples, agitação prolongada e banho ultrassônico (HANDY et al., 2012).

## **6.2. EFEITO ECOTOXICOLÓGICO DAS NANOPARTÍCULAS NO ECOSSISTEMA AQUÁTICO**

### **6.2.1. Ensaio com produtores – 1º nível trófico**

Handy et al. (2012) realizaram estudos de ecotoxicidade com algas, produtores primários aquáticos, baseados na inibição do seu crescimento. Foram utilizados para o desenvolvimento dos ensaios as diretrizes e protocolos da EPA, da ISO, da ASTM e ensaios da OECD, que forneceram recomendações acerca das condições experimentais para ensaios com algas, incluindo duração (entre 72 e 96 horas), composição química do

meio, condições de iluminação (qualidade, intensidade e fotoperíodo), agitação e salinidade (para algas marinhas) (HANDY et al., 2012).

Um estudo de Wei et al. (2010) com nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNT) mostrou o estresse oxidativo causado por nanomateriais em algas marinhas *Dunaliella tertiolecta*. Já nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, em ensaios de toxicidade ao crescimento de algas, se aderiram à elas, levando à ruptura da parede celular de tais algas (HARTMANN et al., 2009).

Aruoja et al. (2009) encontraram, em sua pesquisa, que nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e CuO eram mais tóxicas à espécie *Pseudokirchneriella subcapitata* do que suas espécies macrométricas (JO et al., 2012). Valores da toxicidade de nano-TiO<sub>2</sub> à *P. subcapitata* foram encontrados como 1 mg/L por Arouja et al. (2009) e 5 mg/L por Hal et al. (2009), enquanto Velzeboer et al. (2008) não encontraram efeitos ecotoxicológicos destas nanopartículas, o que corrobora ainda mais a necessidade de realização de outros ensaios, de forma a obter mais resultados comparativos (JENNINGS; GOODHEAD; TYLER, 2015).

Griffitt et al. (2008) realizaram ensaios de toxicidade crônica de suspensões de nanopartículas metálicas com algas, tendo como parâmetro a CL<sub>50</sub> e seguindo o ensaio padrão de inibição do crescimento da EPA. Foram encontrados valores de 0,19 mg/L após 96 horas para a alga verde *Pseudokirchneriella subcapitata* exposta a nanopartículas de prata, 0,54 mg/L para as de cobre, 8,30 mg/L para as de alumínio e 0,35 mg/L para nanopartículas de níquel (GRIFFITT et al., 2008).

Ribeiro et al. (2014) realizaram ensaios comparativos da toxicidade em algas *P. subcapitata*, ao serem expostas durante 72 horas à AgNO<sub>3</sub> e nanopartículas de prata. Para uma concentração de 25 µg/L, com relação à porcentagem de inibição do crescimento de tais algas, as nano-Ag se mostraram duas vezes mais tóxicas que as macromoléculas de nitrato de prata, apresentando também maior porcentagem quando em concentrações de 100 µg/L e 125 µg/L, conforme ilustra a Figura 29.

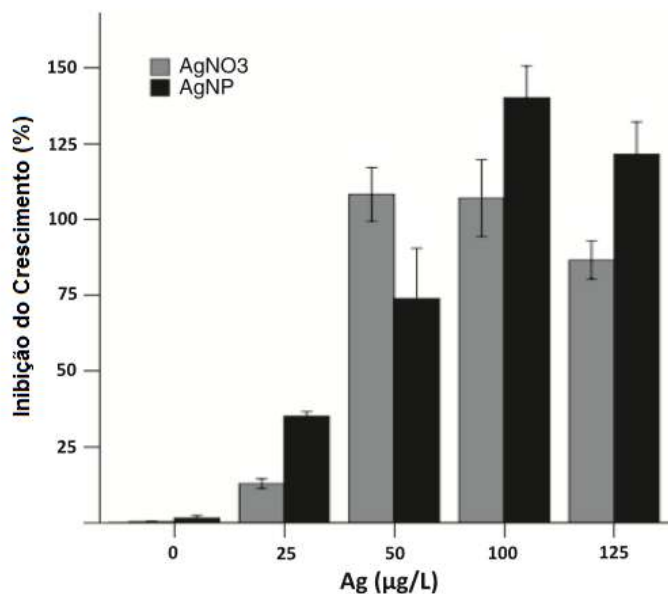


Figura 29: Inibição do crescimento das microalgas *Pseudokirchneriella subcapitata* após uma exposição de 72 horas a nitrato de prata e nanopartículas de prata. Adaptado de Ribeiro et al. (2014).

No entanto, as duas partículas de prata testadas se mostraram tóxicas: até 50 µg/L a resposta dependia da dose, após essa concentração, além da inibição do crescimento das algas, houve também a mortalidade delas (RIBEIRO et al., 2014).

Para Handy et al. (2012), observações morfológicas com microscopia óptica também devem ser realizadas para analisar os efeitos causados em algas sobre sua forma celular, citologia e integridade da parede celular, mesmo que gerem apenas resultados qualitativos. Por exemplo, observações microscópicas indicaram a presença de alterações na estrutura celular das algas verdes *Chlamydomonas reinhardtii*, expostas à nanopartículas de prata, sugerindo efeitos nano-específicos (HANDY et al., 2012).

Frankling et al. (2007) conseguiram provar através das técnicas MET e dispersão da luz que nanopartículas de ZnO tendem a se aglomerar em sistemas de água doce. Dessa forma, são obtidos flocos macrométricos com tamanho hidrodinâmico maior e com menor área superficial, que podem dificultar a dissolução.

Enquanto Frankling et al. (2007) atrelam a toxicidade encontrada de nanopartículas de ZnO em *P. subcapitata* à solubilidade do zinco, Adams et al. (2006) vincularam, para concentrações com limites de solubilidade bem inferiores, a toxicidades somente às suspensões de nano-ZnO. Wong et al. (2009) atribuem a

toxicidade aguda destas nanopartículas às algas diatomáceas marinhas *Skeletonema costatum* e *Thalassiosira pseudonana* também aos íons dissolvidos de Zn<sup>+</sup>.

A taxa de crescimento de algas diatomáceas marinhas, *Thalassiosira pseudonana*, *Chaetoceros gracilis* e *Phaeodactylum tricornutum*, foi examinada por Peng et al. (2011) em escala laboratorial, em que quatro tipos de nanopartículas de ZnO, diferenciando-se por tamanho e forma, foram sintetizados sem adição de surfactantes. Dentro de 72 horas, entre 4,1 e 4,9% do Zn de todos os quatro tipos de nanopartículas se dissolveram, de forma que constatou-se que a toxicidade não dependia da concentração nem da morfologia. Para as duas primeiras algas, o crescimento foi interrompido quando da exposição das nanopartículas, de forma que a acumulação de partículas de zinco liberadas por nano-ZnO foi suficiente para causar a morte da diatomácea *T. pseudonana* (PENG et al., 2011).

Frankling et al. (2007) reportaram estudos de outros pesquisadores em que foram encontradas taxas de inibição de crescimento para algas *Chlorella vulgaris* e *Raphidocelis subcapitata*, bastante sensíveis à exposição de partículas de zinco dissolvidas, com valores de CE<sub>50</sub> tão baixos quanto 40 µg/L.

Na realidade, a utilização de algas em soluções-testes pode apresentar resultados contraditórios: por um lado, elas reduzem a concentração de nanopartículas tóxicas de prata, por outro, a nanoprata aderida em algas acaba aumentando a ingestão dessas partículas por crustáceos, que se alimentam destes produtores primários (BLINOVA et al., 2012).

Em geral, nos ensaios com algas e plantas, a taxa de crescimento é um importante parâmetro final, mas os efeitos das nanopartículas no meio podem inibir indiretamente seu crescimento, removendo nutrientes e minerais essenciais aos meios do ensaio durante a agregação de suas partículas ou pela turbidez que impede a fotossíntese (HANDY et al., 2012).

#### 6.2.2. Ensaio com consumidores – 2º e 3º níveis tróficos

Segundo Handy et al. (2012), ensaios de ecotoxicidade aquática podem ser conduzidos em sistemas estáticos ou semi-estáticos, com renovação diária da solução, para organismos como a *Daphnia magna*. Um exemplo de resultado falso positivo em ensaios de imobilização em daphnídeos é a restrição de seus movimentos por conta da

adesão de nanomateriais, quando em alta concentração, à sua carapaça e aos seus apêndices (HANDY et al., 2012).

Roberts et al. (2007) demonstraram que concentrações de nanotubos de carbono de parede única (SWNT) da ordem de mg/L podem se aderir à *Daphnia magna*, provocando um nado anormal, de forma que esses organismos acabam afundando no fundo dos recipientes de ensaio (HANDY et al., 2012).

Baun et al. (2007) foram os primeiros a demonstrar a influência de nanopartículas agregadas de C<sub>60</sub> na toxicidade aquática e na bioacumulação de outros contaminantes ambientalmente relevantes. Segundo a pesquisa, a presença de C<sub>60</sub> afetava a disponibilidade de químicos tóxicos para os organismos, seja aumentando, diminuindo ou não influenciando a toxicidade desses produtos. Além disso, foi observado que as nanopartículas também afetaram a taxa e a quantidade de poluentes capturados pelos organismos-testes, ao ficarem presas no corpo de crustáceos e dentro do seu sistema digestivo (Brar et al., 2009).

De acordo com Ganzleben et al. (2011), estudos sobre a ecotoxicidade aquática envolvendo vários níveis de exposição da *Daphnia magna* ao fulereno de Buckminster (C<sub>60</sub>) encontraram os seguintes efeitos: danos celulares significativos ao tubo digestivo, aumento da mortalidade acumulada, redução da prole e estresse oxidativo a organismos vivos (ensaio *in vivo*). No entanto, os resultados devem ser questionados, devido ao fato de terem sido usados químicos para dispersar o fulereno em solução aquosa (GANZLEBEN et al., 2011).

Blinova et al. (2012) estudaram os efeitos adversos de nanopartículas de prata em dois organismos aquáticos: *Daphnia magna* e *Thamnocephalus platyurus*. Foi encontrada uma alta toxicidade de tais partículas para ambos os organismos, que apresentaram valores de CE<sub>50</sub> em água doce artificial de 0,015-0,017 mg/L e 0,020-0,027 mg/L respectivamente. Vale ressaltar que na água natural os efeitos tóxicos estudados foram mais brandos, porém em ambos os meios o padrão da resposta tóxica foi similar (BLINOVA et al., 2012).

Zhao and Wang (2010) mostraram que mais de 70% das nanopartículas de prata acumuladas em *Daphnia* vêm através da ingestão de prata aderida às algas. Por isso, é tão importante acompanhar o transporte das NPs na cadeia alimentar (BLINOVA et al., 2012).

Blinova et al. (2012) encontraram, entretanto, que não há razões para considerar que as nanopartículas de prata sejam mais perigosas para ecossistemas aquáticos que os

íons de prata. Dessa forma, os riscos ambientais da nanop prata sintética não excedem aqueles advindos da contaminação de sais solúveis de prata (BLINOVA et al., 2012).

Zhu et al. (2009) estudaram nanopartículas de ZnO, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando *Daphnia magna*. Eles encontraram, ao final do estudo, grande quantidade de material escuro no trato digestivo dos organismos-teste, mas não no grupo de controle, indicando que os daphnídeos são capazes de ingerir tais nanomateriais (ZHU et al., 2009).

Nanopartículas de ouro foram estudadas por Lovern, Owen e Klaper (2008), que investigaram a absorção e a liberação destas partículas no trato digestivo de *Daphnia magna*. Foram encontradas partículas de nano-Au na cavidade oral, ao longo do tubo digestivo e na cauda, indicando que houve acumulação das nanopartículas (LOVERN; OWEN; KLAPER et al., 2008).

Zhu et al. (2010) avaliaram a transferência trófica de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na cadeia alimentar, incluindo *Daphnia magna* e seu predador, *Danio rerio*. *Daphnias* foram expostas às nanopartículas e utilizadas como alimento para os peixes, concluindo-se que a dieta é uma das principais vias de exposição a tais partículas para organismos aquáticos maiores (ZHU et al., 2010).

Nanopartículas de CuO foram avaliadas juntamente com micropartículas de CuO, utilizando *D. magna* (HEINLAAN et al., 2008), sendo as NPs muito mais tóxicas (CE<sub>50</sub> = 3,2 mg/L) do que as micropartículas (CE<sub>50</sub> = 164,8 mg/L), o que também foi observado por Rossetto (2012) em ensaios de toxicidade aguda. Jo et al. (2012) observaram que a toxicidade reproduzida pelo organismo *Daphnia magna* das nanopartículas de óxido de cobre é ocasionada principalmente devido a sua associação com Cu dissolvido.

Tanto as micro- quanto as nanopartículas de CuO provocaram deformidades à morfologia do microcrustáceo *Daphnia magna*, tais como deformação na carapaça e encurtamento do espinho apical, bem como se mostraram tóxicas cronicamente para os parâmetros reprodução e crescimento (ROSSETTO, 2012). No entanto, as nanopartículas de óxido de cobre, por terem maior área superficial, maior instabilidade, menor tamanho e maior liberação de íons que as micropartículas, se mostraram mais tóxicas em ensaios de curta duração (CE<sub>50</sub> = 22 mg/L) que as micropartículas (CE<sub>50</sub> = 223,6 mg/L), segundo Rossetto (2012). A autora relata que, quando em contato com um meio diluente, as nanopartículas tendem a se aglomerar, baseado na observação dos dados obtidos através de técnicas como MEV e MET das nano-CuO.



Adams et al. (2006) reportaram que suspensões aquosas de nanopartículas de ZnO eram extremamente tóxicas à espécie *Daphnia magna* em concentrações tão baixas quanto 0,2 mg/L. Frankling et al. (2007) também citam trabalhos em que foram encontrados uma significativa taxa de mortalidade em peixes (30 dias CENO: 28 µg Zn/L), e daphnídeos que tiveram sua reprodução prejudicada (21 dias CE<sub>50</sub>: 91 µg Zn/L) para baixas concentrações de zinco dissolvido.

Griffitt et al. (2008) realizaram ensaios estáticos de 48 horas com nanopartículas metálicas (prata, cobre, alumínio, cobalto, níquel e TiO<sub>2</sub>) em espécies em fase embrião e adultas de *Danio rerio*, adultas de *Daphnia pulex* e neonatos de *Ceriodaphnia dubia*, conforme mostrado na Tabela 14.

Tabela 14: Toxicidade de nanopartículas metálicas e metais solúveis para efeito de comparação. Adaptado de Griffitt et al. (2008).

Metal	CL <sub>50</sub> de nanopartículas (mg/L), 48 h				CL <sub>50</sub> de metais solúveis (mg/L), 48 h			
	<i>D. pulex</i> adultas	Neonatos de <i>C.</i> <i>dubia</i>	<i>D.</i> <i>rerio</i> adulto	<i>D. rerio</i> embrião	<i>D.</i> <i>pulex</i> adultas	Neonatos de <i>C.</i> <i>dubia</i>	<i>D.</i> <i>rerio</i> adulto	<i>D. rerio</i> embrião
Prata	0,040	0,067	7,07	7,20	0,008	0,16	0,0222	>10
Cobre	0,060	0,419	0,94	0,71	0,009	0,58	0,13	1,78
Alumínio	>10	3,99	>10	>10	3,65	153,44	7,92	>10
Cobalto	>10	1,67	>10	>10	9,72	94,66	>10	>10
Níquel	3,89	0,674	>10	>10	1,48	19,64	>10	>10
TiO <sub>2</sub>	>10	>10	>10	>10	-	-	-	-

Observações: Neonatos de *C. dubia* e *D. rerio* embrião eram mais novos que 24 horas quando o ensaio se iniciou. Todos os ensaios são estáticos.

Pela tabela, é possível constatar que a toxicidade difere de acordo com o organismo testado e com o meio no qual ele é exposto. Os daphnídeos mostraram ser mais sensíveis à toxicidade de nanometais do que a espécie *Danio rerio*.

Para Griffitt et al. (2008), alguns nanometais possuem a característica intrínseca de conferir toxicidade a certos organismos. O estudo também revelou não haver relação aparente entre tamanho, área superficial e toxicidade para os organismos pesquisados, mas dentre determinada espécie, a composição química da partícula pode ser o fator mais importante para a toxicidade.

Ainda de acordo com o estudo de Griffitt et al. (2008), baseado na massa adicionada em cada ensaio, a nanoforma dos metais, com exceção do cobre em *D. rerio*, apresentou toxicidade mais baixa do que a forma solúvel, o que sugere que as regulamentações existentes para metais solúveis já são suficientes para proteger o ecossistema aquático da forma nanométrica dos metais. No entanto, as nanopartículas de cobre e de prata se mostraram tóxicas a todos os organismos testados a baixas concentrações (GRIFFITT et al., 2008).

Ribeiro et al. (2014) avaliaram os efeitos da exposição de nanopartículas de prata em embriões da espécie *Danio rerio*. Tais partículas induziram uma incubação tardia, o que pode ser observado pela ocorrência do estágio de ovo em 96 horas e formação de edema tanto nas larvas quanto no ovo. Após 48 horas de exposição a nano-Ag, o ovo teve um desenvolvimento tardio em relação ao controle, conforme ilustrado na Figura 30 (RIBEIRO et al., 2014).



Figura 30: Resultado da exposição à nanopartículas de prata por parte de embriões de *D. rerio*. Fonte: Ribeiro et al. (2014).

Chen et al. (2017) estudaram os efeitos da exposição de nanoplásticos a *Danio rerio*, obtendo que eles foram responsáveis pela inibição de 22% da locomoção das larvas da espécie durante o último período escuro e pela redução de 6% do tamanho do corpo das larvas, além de outros fatores.

Xiong et al. (2011) encontraram, em ensaios de curta duração, que nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se apresentaram mais tóxicas (96 h CL<sub>50</sub> de 124,5 mg/L) à

espécie *Danio rerio* do que as partículas macrométricas deste metal em suspensão, que não apresentaram nenhuma toxicidade.

Embora menos tóxica que suas partículas em suspensão (96 h CL<sub>50</sub> de 3,31 mg/L), nano-ZnO mostraram que a toxicidade aguda provinda da sua exposição em *D. rerio* (96 h CL<sub>50</sub> de 4,92 mg/L) foi maior que a de nano-TiO<sub>2</sub> (Xiong et al., 2011). Ambas aumentaram conforme a concentração das partículas no meio aumentava. No que tange a comparação entre as partículas macro- e nanométricas de ZnO, segundo Xiong et al. (2011), outros estudos já haviam mostrado que a toxicidade delas era praticamente a mesma.

Nanotubos de carbono, por exemplo, provocaram, em peixes, inflamação das guelras e aumento na produção de muco, enquanto nanopartículas de TiO<sub>2</sub> causaram diminuição da atividade de certa enzima nas guelras e no intestino deles, também constatado por Griffitt et al. (2007), que observaram lesões nas guelras após contato com nanopartículas de cobre (PASCOLINO; MARCONE; JARDIM, 2010).

Wong et al. (2009) estudaram os efeitos de nanopartículas de óxido de zinco em alguns organismos, dentre eles *Elasmopus rapax*, *Tigriopus japonicus* e o peixe marinho *Oryzias melastigma*. Eles atribuíram a toxicidade encontrada de nano-ZnO aos íons de zinco dissolvidos, tendo as nanopartículas maior solubilidade que as macropartículas em águas marinhas, pela mudança no pH, enquanto em água doce, a solubilidade das duas é similar (WONG et al., 2009).

Nanotubos de carbono com concentração de exposição entre 0,1 e 0,5 mg/L causaram danos celulares nas brânquias, estresse oxidativo e induziram peroxidação lipídica na Truta Arco-Íris (*Oncorhynchus mykiss*) (JENNINGS; GOODHEAD; TYLER, 2015).

Alguns autores, além de Baun et al. (2007), publicaram os resultados de suas pesquisas sobre a ecotoxicidade de nanomateriais em estudos *in vivo* (PASCOLINO; MARCONE; JARDIM, 2010), conforme resume a Tabela 15, propondo estratégias para a avaliação da segurança deles (BRAR et al., 2009). O fulereno simples e sua forma filtrada (com um filtro de 0,22 µm) foram os que apresentaram maiores toxicidades em 48 horas.

Tabela 15: Ecotoxicidade de nanopartículas em diferentes nanomateriais. Adaptado de Brar et al. (2009) – os três primeiros – e Pascolino; Marcone; Jardim (2010) – os demais.

<b>Tipo de Nanopartícula</b>	<b>Organismo-teste</b>	<b>Efeitos</b>	<b>Comentários</b>	<b>Referências</b>
Fulerenos não revestidos	Tecido cerebral de peixes	Estresse oxidativo e peroxidação lipídica severa no tecido cerebral do peixe	O possível escape de nanomateriais em ambientes aquáticos precisa ser controlado	Oberdörster, 2004; Oberdörster et al., 2005; Moore, 2006
Nanopartículas de C <sub>60</sub> (fulereno Buckminster)	Algas ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ) e Crustáceos ( <i>Daphnia magna</i> )	Quando interage com outros organismos, a toxicidade aumenta	A toxicidade inerente de nanopartículas artificiais, a interação com outros componentes e a caracterização de nanopartículas em suspensões aquosas são importantes para a avaliação de risco dos nanomateriais	Baun et al., 2007
Fulerenos (nano-C <sub>60</sub> ) solúveis em água	<i>Daphnia magna</i> , Vairão-de-Cabeça-Gorda adulto macho e <i>Pimephales promelas</i>	Indução de peroxidação lipídica no cérebro e nas guelras; aumento significativo na expressão das isoenzimas da família CYP2 no fígado, em comparação com os peixes de controle	Fica bastante evidente a toxicidade aguda dos nanomateriais em organismos aquáticos	Zhu; Oberdörster; Haasch, 2006

Continuação da Tabela 15: Ecotoxicidade de nanopartículas em diferentes nanomateriais. Adaptado de Brar et al. (2009) – os três primeiros – e Pascolino; Marcone; Jardim (2010) – os demais.

Fulerenos (nano-C <sub>60</sub> ) agitados	<i>Daphnia</i> e peixe	LC <sub>50</sub> , 48 h, 35 mg/L	Diâmetro médio das partículas: 10-200 nm	Oberdörster et al., 2006
Fulerenos (nano-C <sub>60</sub> ) sonicados	<i>Daphnia</i>	LC <sub>50</sub> , 48 h, 7,9 mg/L	Diâmetro médio das partículas: 20-100 nm	Lovern; Klaper, 2006
Fulerenos (nano-C <sub>60</sub> ) filtrados	<i>Daphnia</i>	LC <sub>50</sub> , 48 h, 0,46 mg/L	Diâmetro médio das partículas: 10-20 nm	Lovern; Klaper, 2006
Fulerenos (nano-C <sub>60</sub> ) - tetrahydrofurano	<i>Daphnia</i> e peixe	LC <sub>50</sub> , 48 h, 8,0 mg/L	Diâmetro médio das partículas: 10-200 nm	Oberdörster et al., 2006
Fulerenos (nano-C <sub>60</sub> )	Embrião de <i>Danio</i> <i>rerio</i>	LC <sub>50</sub> , 48 h, 0,13 mg/L	Diâmetro médio das partículas: 100-450 nm	Isaacson et al., 2007
Nano-TiO <sub>2</sub> filtrado	<i>Daphnia</i>	LC <sub>50</sub> , 48 h, 5,5 mg/L	Diâmetro médio das partículas: 30 nm	Lovern; Klaper, 2006

### 6.2.3. Ensaaios com decompositores – 4º nível trófico

Jennings et al. (2015) relatam que os microrganismos, que se encaixam no quarto nível trófico da cadeia alimentar, como decompositores, são abundantes na maioria dos ecossistemas aquáticos.

No que tange os efeitos deletérios das nanopartículas a tais organismos, nano-Ag se mostraram prejudiciais aos biofilmes, isto é, a comunidades de bactérias de diferentes espécies que provêm importantes funções aos ecossistemas (JENNINGS et al., 2015), que tiveram seu crescimento reduzido ao serem expostos à concentração de 5µg/L de nanopartículas (20 nm, revestida com polímero) (DOIRON; PELLETIER; LEMARCHAND, 2012).

Rossetto (2012) encontrou que, para ensaios com a bactéria marinha bioluminescente *Vibrio fischeri*, também conhecidos como Microtox, suspensões de nanopartículas de CuO apresentaram toxicidade aproximadamente oito vezes maior que suas macropartículas para uma exposição de 15 minutos, com CE<sub>50</sub> de 304,4 mg/L contra CE<sub>50</sub> de 2696,8 mg/L, e para 30 minutos, seis vezes maior (NP: CE<sub>50</sub> = 288,4 mg/L; MP: CE<sub>50</sub> = 1635 mg/L).

Heilaan et al. (2008) compararam a toxicidade de nanopartículas e de sua forma macrométrica quando expostas à bactéria *Vibrio fischeri*. Os resultados são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultado comparativo da toxicidade de macro- e nanopartículas expostas à bactéria *Vibrio fischeri*. Adaptado de Hailaan et al. (2008).

Ecotoxicidade CE <sub>50</sub>	Dióxido de Titânio		Óxido de Zinco		Óxido de Cobre	
	MP TiO <sub>2</sub>	NP TiO <sub>2</sub>	MP ZnO	NP ZnO	MP CuO	NP CuO
<i>V. fischeri</i>	-	-	1,8 mg/L	1,9 mg/L	3811 mg/L	79 mg/L

Hailaan et al. (2008) encontraram que as partículas nanométricas e macrométricas de TiO<sub>2</sub> não causaram efeito tóxico à espécie *Vibrio fischeri*, enquanto as de ZnO causaram grande toxicidade, devido aos íons solubilizados de zinco. As nanopartículas de CuO se mostraram bem mais tóxicas que as macropartículas deste óxido, cuja toxicidade é explicada pelos íons solúveis de cobre (HEINLAAN et al., 2008).

Arenzon, Neto e Gerber (2011) criticam o emprego deste grupo para avaliação de ecotoxicidade de ecossistemas aquáticos, devido ao método padronizado atual utilizar como organismo-teste o MO *Vibrio fischeri*, de água salgada, que requer um mínimo de salinidade na amostra para sua sobrevivência. Tal salinização pode ser considerada uma alteração em suas características e, além disso, não representa microrganismos de água doce (ARENZON; NETO; GERBER, 2011). Por conta disso, pouco foi abordado ao longo do trabalho sobre testes de ecotoxicidade com decompositores.

### 6.3. NANOMATERIAIS MAIS TÓXICOS AO AMBIENTE AQUÁTICO

No que tange aos riscos causados pelos nanomateriais no ecossistema aquático, WATERRA (2013) afirma que os efeitos observados em peixes, algas e crustáceos ocorrem em concentrações de magnitude muito maior do que as esperadas em efluentes. Dentre as nanopartículas, as mais tóxicas são a nanoprata (nano-Ag) e as nanopartículas de óxido de zinco (nano-ZnO), com toxicidade parcial e total atribuída à dissolução de íons livres, o que acontece de maneira similar à comunidade bacteriana em águas residuais (WATERRA, 2013), enquanto Renzi e Guerranti (2015) afirmam que nanopartículas de ZnO e de TiO<sub>2</sub> são as mais estudadas na literatura, sendo bastante influentes também.

O estudo de Navarro et al. (2008) corrobora o de WATERRA (2013), ao constatar que, quando os dados de toxicidade estão relacionados à concentração de Ag<sup>+</sup>, a nano-Ag se mostra mais tóxica, evidenciando que a toxicidade dessas nanopartículas é mediada pelos íons Ag<sup>+</sup>. O mesmo ocorre para íons de Zn (WONG et al., 2009), só que estes têm sua dissolução dependente do pH do meio: em pH baixos, a dissolução e a mobilidade do zinco é acelerada, aumentando a toxicidade, enquanto em meios mais alcalinos – como é o caso de águas doces – efeitos menos tóxicos foram observados (GOSWAMI et al., 2017).

No entanto, fatores como tamanho e área superficial, condições químicas do meio ambiente e interação das nanopartículas com os organismos-testes também são responsáveis pela ecotoxicidade, de forma que ela não pode ser atribuída unicamente pelos íons livres (NAVARRO et al., 2008).

Gottschalk et al. (2009) encontraram, em seu estudo, que os riscos causados aos organismos aquáticos podem vir dos seguintes nanomateriais: nano-Ag, nano-TiO<sub>2</sub> e nano-ZnO em efluentes de tratamento de esgoto nos Estados Unidos, na Europa e na Suíça, e da nano-Ag em águas superficiais. Eles vêm, respectivamente, de produtos têxteis, pigmentos/pinturas e protetores solares, este último mais como coloide.

Muitos estudos pesquisaram os efeitos causados pela exposição de nanomateriais de carbono, entre eles o fulereno, utilizado pela indústria de cosméticos. Cattaneo et al. (2009) mostraram em um gráfico de barras, tal qual o da Figura 31, a porcentagem de estudos ecotoxicológicos com diferentes nanomateriais. Dessa forma, pode-se considerar que tais materiais são também influentes para a ecotoxicologia da nanotecnologia.

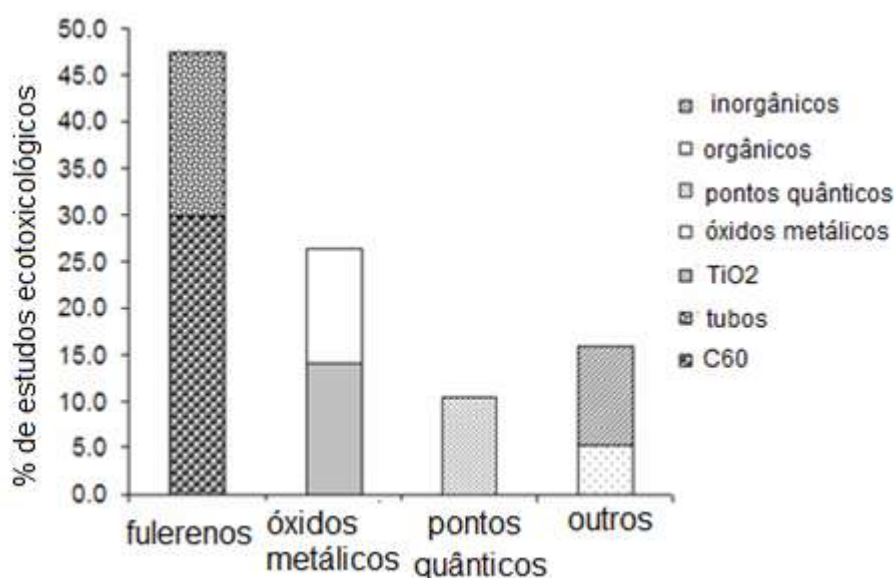


Figura 31: Porcentagem de estudos ecotoxicológicos em diferentes nanomateriais. Fonte: Cattaneo et al. (2009).



## 7. CONCLUSÃO

O presente trabalho abordou um tema até então pouco estudado: os efeitos adversos da nanotecnologia, especificamente a ecotoxicologia aquática, que afeta, ao fim do ciclo de vida das nanopartículas e dos nanomateriais, o ecossistema aquático, impactando principalmente algas, crustáceos, peixes e bactérias.

Faltam ainda muitos dados sobre a destinação e a ecotoxicologia de nanomateriais e nanopartículas, sobretudo dados quantitativos. Há muitas controvérsias em artigos, mostrando que o tema não é tão dominado nem tão crucial.

Devido às características singulares dos nanomateriais, não há ainda nenhuma legislação específica para controlar e regulamentar a emissão desses materiais e de nanopartículas nos efluentes. A EPA, a REACH e as diretivas, como a Diretiva-Quadro da Água 2000/60/EC chegam mais perto de propor legislações que incluam os nanomateriais adequadamente, e uma solução encontrada, porém ainda com entraves, seria a tentativa de classificar tais materiais como substâncias prioritárias.

Visto que os efeitos da nanotecnologia são associados à nanomateriais específicos, avaliações de risco devem ser feitas caso a caso, para monitorar as rotas de exposição desde a sua produção até sua destinação final. Dentre solos, ar, água e aterros, a maioria das nanopartículas termina em aterros sanitários e dentre as que seguem em direção aos efluentes, 90% se destinam ao lodo de esgoto, podendo voltar ao ciclo de vida ao ser utilizado como biossólidos em terras agrícolas, ser incinerado ou descartado em aterros.

Em efluentes, a maioria das nanopartículas são de  $\text{TiO}_2$  e, junto com nano-ZnO, elas apresentaram a maior concentração tanto nas águas de superfície, quanto no efluente e no lodo de estações de tratamento de esgoto, merecendo maior atenção.

Os sistemas de tratamento de esgoto possuem eficiências de remoção de nanopartículas acima de 90%, principalmente para nano-Ag, nano- $\text{TiO}_2$ , nano-ZnO e nanotubos de carbono. Essa alta taxa decorre da etapa secundária, principalmente da micro- e ultrafiltração e do tratamento biológico, que removem grande parte destas partículas. Elas também podem ser absorvidas por químicos utilizados na etapa primária do tratamento.

Para realizar ensaios de toxicidade com nanopartículas que acabam se direcionando ao ecossistema aquático por não conseguirem ser removidas durante o tratamento de efluentes e de esgoto, são utilizadas principalmente orientações da

OECD. As espécies mais estudadas são: a alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, o crustáceo *Daphnia magna* e o peixe *Danio rerio*, representando os três níveis tróficos da cadeia alimentar.

Foi encontrado que nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são capazes de se aderir à parede celular de algas, rompendo-as, além de apresentarem maior toxicidade às algas do que quando em tamanhos macrométricos. Nanopartículas de Ag e de ZnO também se mostraram prejudiciais às algas, causando mortalidade e inibição do crescimento, além de alterações na estrutura celular das mesmas. Dentre as nanopartículas metálicas, prata, níquel e cobre, respectivamente, apresentaram os maiores valores para a toxicidade apresentada por algas *P. subcapitata*.

Os daphnídeos se mostraram mais sensíveis à toxicidade de nanometais do que os peixes, justamente por estarem mais expostos às nanopartículas, que podem aderir à sua carapaça e aos seus apêndices, restringindo seus movimentos. A forma principal de entrada de nanopartículas como nano-Ag, nano-ZnO e nano-TiO<sub>2</sub> é através da ingestão de algas pelo tubo digestivo.

Dentre os ensaios com peixes, as nanopartículas de cobre e de prata foram as mais tóxicas entre as metálicas estudadas. Efeitos como lesão e inflamação das guelras, formação de edema nas fases larva e ovo, inibição da locomoção e redução do tamanho do corpo de larvas foram encontrados para a espécie *Danio rerio*. Nanopartículas de ZnO são mais tóxicas que nano-TiO<sub>2</sub>, podendo causar mortalidade entre essa espécie de peixe, embora nanopartículas de óxido de titânio também causaram danos a *D. rerio*.

Os nanomateriais mais influentes foram: nano-TiO<sub>2</sub>, nano-ZnO, nano-Ag e fulerenos. Vale ressaltar que o fluxo provindo dos efluentes de tratamento de esgoto é da ordem de µg/L para nano-TiO<sub>2</sub> e nano-ZnO e de ng/L para nano-Ag, nanotubos de carbono e fulerenos, enquanto as concentrações que causaram toxicidade às algas, crustáceos e peixes foram de mg/L. A maioria dos ensaios foram realizados *in vivo*, porém no laboratório, o que não representa inteiramente a realidade.

De qualquer maneira a preocupação pelo ecossistema aquático não deve diminuir, mas sim novos estudos devem ser frequentemente realizados a fim de se obter mais dados quantitativos, conhecendo-se mais a fundo os efeitos e as rotas das nanopartículas e dos nanomateriais no meio ambiente. Esse é o caminho para que se tenha, num futuro próximo, obter legislações específicas que controlem e monitorem a emissão das nanopartículas no meio ambiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, L. C.; MAYNARD, A. D. **Exposure Assessment Approaches for Engineered Nanomaterials**. Risk Analysis, Estados Unidos, v. 30, n. 11, p. 1634-1644, 2010.

ADAMS, L. K. et al. **Comparative toxicity of nano-scale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions**. Water Science and Technology, Estados Unidos, v. 54, n. 11-12, p. 327-334, 2006.

AI, J. et al. **Nanotoxicology and nanoparticle safety in biomedical designs**. International Journal of Nanomedicine, Irã, v. 6, p. 1117-1127, 2011.

ARENZON, A., NETO, T. J. P., GERBER, W. **Manual Sobre Toxicidade em Efluentes Industriais**. Porto Alegre, Brasil: CEP SENAI, 2011. 40p.

ARTAL, M. C. et al. **The role of silver and vanadium release in the toxicity of silver vanadate nanowires toward *Daphnia similis***. Environmental Toxicology and Chemistry, São Paulo, Brasil, v. 32, n. 4, p. 908-912, 2013.

BÁEZ, M. C. D.; et al. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas - Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones**. Ottawa, Canada: Gabriela Castillo Morales, 2004.

BAUN, A. et al. **Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C<sub>60</sub>**. Aquatic Toxicology, Dinamarca, v. 86, n. 3, p. 379-387, 2007.

BENN, T. M.; WESTERHOFF, P. **Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics**. Environmental Science & Technology, Estados Unidos, v. 42, n. 11, p. 4133-4139, 2008.

BIONANOTECH: LABORATORIO DI BIONANOTECNOLOGIE. Università di Sassari. Disponível em <<http://bionanotech.uniss.it/?p=760>>. Acesso em 21 out. 2017.

BLASER, S. A. et al. **Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles.** Science of the Total Environment, Suíça, v. 390, n. 2-3, p. 396-409, 2008.

BLINOVA, I. et al. **Toxicity of two types of silver nanoparticles to aquatic crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*.** Environmental Science and Pollution Research, Alemanha, v. 20, n. 5, p. 3456-3463, 2012.

BRADLEY, B. **Fundamentals of Photonics: Chapter 5 – Photons in Semiconductors.** 2015. Disponível em: <<http://slideplayer.com/slide/4888224>>. Acesso em: 20 jul. 2017.

BRAR, S. K. et al. **Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts.** Waste Management, Canadá, n. 30, p. 504-520, 2009.

BRIGHT SIDE. **6 Incredible Technologies of the Past Whose Secrets are Lost.** Disponível em: <<https://brightside.me/wonder-curiosities/6-incredible-technologies-of-the-past-whose-secrets-are-lost-338810/>>. Acesso em: 20 jul. 2017.

CATTANEO A. G. et al. **Ecotoxicology of nanomaterials: the role of invertebrate testing.** Itália, v. 6, p. 78-97, 2009.

CHEN, Q. et al. **Quantitative investigation of the mechanisms of microplastics and nanoplastics toward zebrafish larvae locomotor activity.** Science of the Total Environment, China, v. 584-585, p. 1022-1031, 2017.

COELHO, S. **Curiosidades: O Futeboleno.** 2013. Disponível em: <[http://cfq.absolutamente.net/c\\_2.html/](http://cfq.absolutamente.net/c_2.html/)>. Acesso em: 24 jul. 2017.

COMISSÃO EUROPEIA. **Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee: Second Regulatory Review on Nanomaterials.** Bruxelas, Bélgica, 2012.

COMITÊ PCJ: Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Disponível em <[http://www.comitespcj.org.br/images/Download/Portaria\\_MS\\_2914-11.pdf](http://www.comitespcj.org.br/images/Download/Portaria_MS_2914-11.pdf)>. Acesso em: 01 out. 2017.

COSTA, C. R. et al. **A Toxicidade em Ambientes Aquáticos: Discussão e Métodos de Avaliação.** Química Nova, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

CRANE, M. et al. **Ecotoxicity test methods and environmental hazard assessment for engineered nanoparticles.** Ecotoxicology, Londres, v. 17, n. 5, p. 421-437, 2008.

DAW, R. **Nanotechnology is ancient history.** Disponível em: <<https://www.theguardian.com/nanotechnology-world/nanotechnology-is-ancient-history>>. Acesso em: 05 jul. 2017.

**DIRETIVA 2000/60/EC DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO** de 23 de outubro de 2000. Disponível em <[http://www.apambiente.pt/dqa/assets/01-2000\\_60\\_ce---directiva-quadro-da-%C3%A1gua.pdf](http://www.apambiente.pt/dqa/assets/01-2000_60_ce---directiva-quadro-da-%C3%A1gua.pdf)>. Acesso em: 19 dez. 2017.

DOIRON, K.; PELLETIER, E.; LEMARCHAND, K. **Impact of polymer-coated silver nanoparticles on marine microbial communities: A microcosm study.** Aquatic Toxicology, Canadá, v. 124-125, p. 22-27, 2012.

DURÁN, N. et al. **Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Produced by Fungal Process on Textile Fabrics and Their Effluent Treatment.** Journal of Biomedical Nanotechnology, São Paulo, v. 3, n. 2, p. 203-208, 2007.

DUVALL, M. N.; WYATT, A. M. **Regulation of Nanotechnology and Nanomaterials at EPA and Around the World: Recent Developments and Context.** Washington, Estados Unidos: Beveridge & Diamond, PC, 2011. 25p.

EPA: United States Environmental Protection Agency. **Using Toxicity Tests in Ecological Risk Assessment.** Office of Solid Waste and Emergency Response, Hazardous Site Evaluation Division, v.2, n.1, 1994.

FARRÉ, M. et al. **Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, Espanha, v. 393, n. 1, p. 81-95, 2009.

FRANKLIN, N. M. et al. **Comparative Toxicity of Nanoparticulate ZnO, Bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a Freshwater Microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The Importance of Particle Solubility.** Environmental Science & Technology, Austrália, v. 41, n. 4, p. 8484-8490, 2007.

FREIXA, A. et al. **Ecotoxicological effects of carbon based nanomaterials in aquatic organisms.** Science of the Total Environment, Espanha, v. 619-620, p. 328-337, 2018.

GANZLEBEN, C.; HANSEN, S. F. **Environmental Exposure to Nanomaterials – Data Scoping Study.** Bélgica: Milieu Ltd, 2012.

GANZLEBEN, C. et al. **Review of Environmental Legislation for the Regulatory Control of Nanomaterials.** Bélgica e Inglaterra: Milieu Ltd. e AMEC Environment & Infrastructure UK Ltd, 2011.

GAO: United States Government Accountability Office. **Nanotechnology: Nanomaterials Are Widely Used in Commerce, but EPA Faces Challenges in Regulating Risks.** Report to the Chairman, Committee on Environment and Public Works, U.S. Senate, 2010.

GOSWAMI, L. et al. **Engineered nano particles: Nature, behaviour, and effect on the environment.** Journal of Environmental Management, Índia, v. 196, p. 297-315, 2017.

GOTTSCHALK, F. et al. **Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions.** Environmental Science & Technology, Suíça, v. 43, n. 24, p. 9216-9222, 2009.

GRIFFITT, R. J. et al. **Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms.** Environmental Toxicology and Chemistry, Estados Unidos, v. 27, n. 9, p. 1972-1978, 2008.

GRZYBOWSKI, B. A. et al. **Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly.** Small Journal, Alemanha, v. 5, n. 14, p. 1600-1630, 2009.

GUNSOLUS, I. **Dumping Nanoparticles into a Fjord: How to Think About the Potential Environmental Impacts.** Disponível em <<http://sustainable-nano.com/2014/06/03/dumping-nanoparticles-into-a-fjord-how-to-think-about-the-potential-environmental-impacts/>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

GUZMAN, F. **Therapeutic Index.** Disponível em <<http://pharmacologycorner.com/therapeutic-index/>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

HANDY, R. D. et al. **Practical considerations for conducting ecotoxicity test methods with manufactured nanomaterials: what have we learnt so far?** Environmental Science and Pollution Research, Reino Unido, v. 21, n. 4, p. 933-972, 2012.

HANSEN, S. F.; GANZLEBEN, C.; BAUN, A. **Nanomaterials and the European Water Framework Directive.** European Journal of Law and Technology, v. 2, n. 3, 2011.

HARTMANN, N. B. et al. **Algal testing of titanium dioxide nanoparticles--testing considerations, inhibitory effects and modification of cadmium bioavailability.** Toxicology, Dinamarca, v. 269, n. 2-3, p. 190-197, 2010.

HEINLAAN, M. et al. **Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*.** Chemosphere, Estônia, v. 71, n. 7, p. 1308-1316, 2008.

HENDREN, C. O. et al. **Modeling nanomaterials fate in wastewater treatment: Monte Carlo simulation of silver nanoparticles (nano-Ag).** Science of the Total Environment, Estados Unidos, v. 1, n. 449, p. 418-425, 2013.

HOU, L. et al. **Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH<sub>4</sub> reduction.** Chemosphere, China, v. 87, n. 3, p. 248-252, 2012.

ISAACSON, C. W. et al. **Quantification of fullerenes by LC/ESI-MS and its application to in vivo toxicity assays.** Analytical Chemistry, Estados Unidos, v. 79, n. 23, p. 9091-9097, 2007.

JANG, S. P.; CHOI, S. U. S. **Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids.** Applied Physics Letters, Illinois, v. 84, n. 21, p. 4316-4318, 2004.

JENNINGS, V.; GOODHEAD, R.; TYLER, C. R. **Ecotoxicology of Nanomaterials in Aquatic Systems.** Chapter 1. In: Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media. Elsevier. Exeter, Reino Unido, vol. 8. 2015.

JO, H. J. et al. **Acute toxicity of Ag and CuO nanoparticle suspensions against *Daphnia magna*: The importance of their dissolved fraction varying with preparation methods.** Journal of Hazardous Materials, Coréia do Sul, v. 227-228, p. 301-308, 2012.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** Rio de Janeiro, Brasil: ABES, 1995. 691p.

JUDY, J. D.; BERTSCH, P. **Engineered Nanomaterials in the Environment.** Nanomaterials (Basel), Austrália, 2016.

KAEGI, R. et al. **Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment.** Environmental Pollution, Suíça, v. 156, n. 2, p. 223-239, 2008.



KELLER, A. A. et al. **Global life cycle releases of engineered nanomaterials.** Journal of Nanoparticle Research, Estados Unidos, 15:1692, 2013.

KENAGA, E.E. **Aquatic Test Organisms and Methods Useful for Assessment of Chronic Toxicity of Chemicals.** Regulatory Toxicology and Pharmacology, v. 1, n. 3, p. 277-292, 1981.

LIMBACH, L. K. et al. **Removal of Oxide Nanoparticles in a Model Wastewater Treatment Plant: Influence of Agglomeration and Surfactants on Clearing Efficiency.** Environmental Science & Technology, Suíça, v. 42, n. 15, p. 5828-5833, 2008.

LIU, G. et al. **Effect of ZnO particles on activated sludge: Role of particle dissolution.** Science of the Total Environment, Estados Unidos, v. 409, n. 14, p. 2852-2857, 2011.

LOHSE, S. **Nano Contaminants: How Nanoparticles Get Into the Environment.** Disponível em <<http://sustainable-nano.com/2014/05/13/nano-contaminants-how-nanoparticles-get-into-the-environment/>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

LOVERN, S. B.; KLAPER R. **Daphnia magna mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C<sub>60</sub>) nanoparticles.** Environmental Toxicology and Chemistry, Estados Unidos, v. 25, n. 4, p. 1132-1137, 2006.

LOVERN, S. B.; OWEN, H. A.; KLAPER, R. **Electron microscopy of gold nanoparticles intake in the gut of Daphnia magna.** Nanotoxicology, Estados Unidos, v. 2, n. 1, p. 43-48, 2008.

MC CARTHY, D. J. et al. **Nanoparticles and the Blood-Brain Barrier: Advancing from In-Vitro Models Towards Therapeutic Significance.** Pharmaceutical Research, Estados Unidos, v. 32, n. 4, p. 1161-1185, 2014.

METCALF & EDDY Inc. et al. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. Estados Unidos: McGraw-Hill Companies, Inc, 2003. 1820 p.

MIHELICIC, J. R. **Fundamentals of Environmental Engineering**. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc, 1999. 335p.

MOHARANA, P. C. **Nanoparticles, pharmaceutical and personal care products in sewage sludge**. Indian Agricultural Research Institute, Nova Deli, Índia, 2017.

MOORE, M. N. **Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment?** Environment International, Reino Unido, v. 32, n. 8, p. 967-976, 2006.

MUELLER, N. C.; NOWACK, B. **Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment**. Environmental Science & Technology, Suíça, v. 42, n. 12, p. 4447-4453, 2008.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US) COMMITTEE. **Small wonders, endless frontiers: A review for the National Nanotechnology Initiative**. Estados Unidos: National Academy Press, 2002. 58 p.

NAVARRO, E. et al. **Toxicity of Silver Nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii***. Environmental Science & Technology, Suíça, v. 42, n. 23, p. 8959-8964, 2008.

NNI – National Nanotechnology Initiative. **Benefits and Applications**. Disponível em <<https://www.nano.gov/you/nanotechnology-benefits>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

NNI – National Nanotechnology Initiative. **What's so Special about the Nanoscale?** Disponível em <<https://www.nano.gov/nanotech-101/special>>. Acesso em: 24 ago. 2017.

NNI – National Nanotechnology Initiative. **What is Nanotechnology?** Disponível em <<https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>>. Acesso em: 03 jul. 2017.

NOWACK, B.; BUCHELI, T. D. **Occurrence, behaviour and effects of nanoparticles in the environment.** Environmental Pollution, Suíça, v. 150, n. 1, p. 5-22, 2007.

NUCASE – Núcleo Sudeste de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental. **Abastecimento de água: Qualidade da água e padrões de potabilidade.** Guia do profissional em treinamento, Nível 2. Disponível em <<http://nucase.desa.ufmg.br/wp-content/uploads/2013/04/AA-QAPP.2.pdf>>. Acesso em: 01 out. 2017.

OBERDÖRSTER, E. **Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C<sub>60</sub>) Induce Oxidative Stress in the Brain of Juvenile Largemouth Bass.** Environmental Health Perspectives, Estados Unidos, v. 112, n. 10, p. 1058-1062, 2004.

OBERDÖRSTER, E. et al. **Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: Effects of fullerene (C<sub>60</sub>) on aquatic organisms.** Carbon, Estados Unidos, v. 44, n. 6, p. 1112-1120, 2006.

OBERDÖRSTER, G.; OBERDÖRSTER, E.; OBERDÖRSTER J. **Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles.** Environmental Health Perspectives, Estados Unidos, v. 113, n. 7, p. 823-839, 2005.

OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development. Environment Directorate. **Preliminary Review of OECD Test Guidelines for their Applicability to Manufactured Nanomaterials.** ENV/JM/MONO(2009)/21, 10 jul. 2009, Paris, França.

OWEN, T. **Isolated Carbon Nanobud on a Carbon Nanotube.** Disponível em: <[https://www.123rf.com/photo\\_13615209\\_isolated-carbon-nanobud-on-a-carbon-nanotube.html](https://www.123rf.com/photo_13615209_isolated-carbon-nanobud-on-a-carbon-nanotube.html)>. Acesso em: 24 jul. 2017.

PASCOLINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. **Os Nanomateriais e a Questão Ambiental.** Química Nova, Campinas, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.

PENG, X. et al. **Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae.** Aquatic Toxicology, Estados Unidos, v. 102, n. 3-4, p. 186-196, 2011.

POOLE JR, C. P.; OWENS F. J. **Introduction to Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea.** Hoboken, NJ: Wiley, 2003. 388 p.

RASMUSSEN, K. et al. **Review of Achievements of the OECD Working Party on Manufactured Nanomaterials' Testing and Assessment Programme: From Exploratory Testing to Test Guidelines.** Regulatory Toxicology and Pharmacology, Itália, v. 74, p. 147-160, 2016.

RENZI, M.; GUERRANTI, C. **Ecotoxicity of Nanoparticles in Aquatic Environments: A Review Based on Multivariate Statistics of Meta-Data.** Journal of Environmental Analytical Chemistry, Itália, v. 2, n. 4, 2015.

RIBEIRO, F. et al. **Silver nanoparticles and silver nitrate induce high toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*.** Science of the Total Environment, Portugal, v. 466-467:232-41, p. 232-241, 2014.

RICHTER, C.A.; NETTO, J.M.A. **Tratamento de Água: Tecnologia atualizada.** São Paulo, Brasil: Edgard Blücher Ltda, 2000. 332p.

RIT: Rochester Institute of Technology. **3-D Soil Structure Interaction.** Disponível em: <<http://baoteachingcet.com/3.html>>. Acesso em: 24 jul. 2017.

ROCO, M.C. **The Challenge of Transforming and Responsible Nanotechnology.** Disponível em: <[https://www.nsf.gov/crssprgm/nano/reports/nni\\_05-0303\\_roco@southc\\_trresp\\_74sl.pdf](https://www.nsf.gov/crssprgm/nano/reports/nni_05-0303_roco@southc_trresp_74sl.pdf)>. Acesso em: 03 jul. 2017.

ROSSETTO, A. L. O. **Estudo comparativo entre os efeitos tóxicos agudos e crônicos do óxido de cobre na forma de nanopartículas e de micropartículas.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. 132p. 2012.

SANT'ANNA JR., G.L. **Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro, Brasil: Interciência, 2013. 404p.

SANTOS FILHO, S. G. **AFM e STM: Microscopias de Força Atômica e Tuleamento**. Disponível em: <[http://www.lsi.usp.br/~acseabra/pos/5749\\_files/AFM\\_STM.pdf](http://www.lsi.usp.br/~acseabra/pos/5749_files/AFM_STM.pdf)>. Acesso em: 18 ago. 2017.

SCENIHR: Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks. **Opinion on the Appropriateness of the Risk Assessment Methodology in Accordance with the Technical Guidance Documents for New and Existing Substances for Assessing the Risks of Nanomaterials**. União Europeia, 2007.

SELCK, H. et al. **Nanomaterials in the aquatic environment: An EU-USA perspective on the status of ecotoxicity testing, research priorities and challenges ahead**. Environmental Toxicology and Chemistry, Dinamarca, v. 35, n. 5, p. 1055-1067, 2017.

SKJOLDING, L. M. et al. **A Critical Review of Aquatic Ecotoxicity Testing of Nanomaterials – The Quest for Disclosing Nanoparticle Effects**. Angewandte Chemie, Dinamarca, v. 55, n. 49, p. 15224-15239, 2016.

SOLLEY, W.B.; PIERCE R. R.; PERLMAN H.A. U.S. Geological Survey Circular 1200. **Estimated Use of Water in the United States in 1995**. 1998. 73p.

STENERSEN, J. **Chemical Pesticides: Mode of Action and Toxicology**. Estados Unidos, CRC Press, 2004. 296p.

STIX, G. Little Big Science. **Nanotechnology is all the rage. But will it meet its ambitious goals? And what the heck is it?** Scientific American, 2001. Disponível em: <<https://myweb.rollins.edu/tlairson/tech/nanosciam.html>>. Acesso em: 03 ago. 2017.

SUN, Y. P. et al. **Characterization of zero-valent iron nanoparticles**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 120, n. 1-3, p. 47-56, 2006.

TEBBUTT, T.H.Y. **Principles of Water Quality Control**. Reino Unido: Butterworth Heinemann, 1998. 280p.

VARGHESE T.; BALAKRISHNA, K. M. **Nanotechnology: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications of Nanomaterials**. Nova Deli, Índia: Atlantic Publishers & Distributors, 2012. 212p.

VISSMAN JR., W. **Wastewater Treatment and Management**. Disponível em <<http://www.waterencyclopedia.com/Tw-Z/Wastewater-Treatment-and-Management.html>>. Acesso em: 01 out. 2017.

WATERRA: Water Research Australia. **Engineered nanomaterials in wastewater**. Australia, Fact Sheet, 2013. 2p.

WEI, L. et al. **Cytotoxicity effects of water dispersible oxidized multiwalled carbon nanotubes on marine alga, *Dunaliella tertiolecta***. Aquatic Toxicology, Estados Unidos, v. 100, n. 2, p. 194-201, 2010.

WESTERHOFF, P. et al. **Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO<sub>2</sub> nanomaterials**. Journal of Environmental Monitoring, Estados Unidos, v. 13, n. 5, p. 1195-1203, 2011.

WILCZEWSKA, A. Z. et al. **Nanoparticles as drug delivery systems**. Pharmacological Reports, Polônia, v. 65, n. 12, p. 1020-1037, 2012.

WONG, S. W. Y. et al. **Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, China, v. 396, v. 2, p. 609-618, 2010.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. 2ª edição. São Carlos, Brasil: RiMa, 2008. 486p.

ZARBIN, A. J. G. **Química de (Nano)Materiais**. Química Nova, Curitiba, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, Y. et al. **Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water**. Water Research, v. 42, n. 8-9, p. 2204-2212, 2007.

ZHU, S.; OBERDÖRSTER, E.; HAASCH, M. L. **Toxicity of an engineered nanoparticle (fullerene, C<sub>60</sub>) in two aquatic species, *Daphnia* and fathead minnow**. Marine Environmental Research, Estados Unidos, v. 62, p. 5-9, 2006.

ZHU, X. et al. **Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna***. Journal of Nanoparticle Research, China, v. 11, n.1, p. 67-75, 2009.

ZHU, X. et al. **Trophic transfer of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from *Daphnia* to zebrafish in a simplified freshwater food chain**. Chemosphere, China, v. 79, n. 9, p. 928–933, 2010.

**DIRETIVA-QUADRO DE ÁGUAS 2000/60/EC**

Artigo 10.º

**Abordagem combinada das fontes pontuais e difusas**

1. Os Estados-Membros assegurarão que todas as descargas referidas no n.º 2 para águas de superfície serão controladas de acordo com a abordagem combinada estabelecida no presente artigo.
2. Os Estados-Membros assegurarão o estabelecimento e/ou a execução de:
  - a) Controles de emissões com base nas melhores técnicas disponíveis; ou
  - b) Valores-limite pertinentes de emissão; ou
  - c) No caso de impactos difusos, controles que incluam, sempre que necessário, as melhores práticas ambientais,

Previstos:

- na Diretiva 96/61/CE do Conselho, de 24 de Setembro de 1996, relativa à prevenção e controle integrados da poluição,
- na Diretiva 91/271/CEE do Conselho, de 21 de Maio de 1991, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas,
- na Diretiva 91/676/CEE do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991, relativa à proteção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola
- nas diretivas adotadas nos termos do artigo 16.º da presente diretiva,
- nas diretivas enumeradas no anexo IX,
- em qualquer outra legislação comunitária relevante,

O mais tardar 12 anos a contar da data de entrada em vigor da presente diretiva, salvo indicação em contrário na legislação em causa.

3. Se um objetivo ou uma norma de qualidade, estabelecido nos termos da presente diretiva, das diretivas enumeradas no anexo IX ou de qualquer outra legislação comunitária, tornar necessária a imposição de condições mais



estritas do que as que resultariam da aplicação do n.º 2, serão instituídos, nesse sentido, controles de emissões mais estritos.

## Artigo 11.º

### **Programas de medidas**

1. Cada Estado-Membro assegurará, para cada região hidrográfica ou para a parte de qualquer região hidrográfica internacional que pertença ao seu território, o estabelecimento de um programa de medidas, tendo em conta os resultados das análises exigidas nos termos do artigo 5.º, para alcançar os objetivos definidos no artigo 4.º Esses programas de medidas podem fazer referência a medidas decorrentes de legislação adotada a nível nacional e abrangendo todo o território de um Estado-Membro. Sempre que necessário, os Estados-Membros podem adotar medidas aplicáveis a todas as regiões hidrográficas e/ou às partes das regiões hidrográficas internacionais situadas no seu território.
2. Cada programa de medidas inclui as medidas «básicas» especificadas no n.º 3 e, se necessário, medidas «suplementares».
3. As «medidas básicas» são os requisitos mínimos a cumprir e consistirão no seguinte:
  - a) Medidas necessárias para a execução da legislação comunitária de proteção da água, incluindo as medidas exigidas ao abrigo da legislação prevista no artigo 10.º e na parte A do anexo VI;
  - b) Medidas consideradas adequadas para efeitos do disposto no artigo 9.º;
  - c) Medidas destinadas a promover uma utilização eficaz e sustentável da água, a fim de evitar comprometer a realização dos objetivos especificados no artigo 4.º;
  - d) Medidas necessárias para dar cumprimento aos requisitos do artigo 7.º, incluindo medidas destinadas a salvaguardar a qualidade da água a fim de reduzir o nível de tratamento de purificação necessário para a produção de água potável;

- e) Controle das captações de águas doces de superfície e subterrâneas, bem como do represamento de águas doces de superfície, incluindo um registro ou registros das captações de água e a exigência de autorização prévia para a captação e represamento. Esses controles serão revistos periodicamente e atualizados, se necessário. Os Estados-Membros podem isentar desses controles as captações ou represamentos que não tenham um impacto significativo sobre o estado das águas;
- f) Controles, incluindo a obrigatoriedade de autorização prévia, relativos à recarga artificial de corpos de água subterrâneos. A água utilizada pode ser proveniente de corpos de água de superfície ou subterrâneas, desde que a utilização da fonte não comprometa a realização dos objetivos ambientais estabelecidos para a fonte ou para o corpo de águas subterrâneas objeto desse aumento ou recarga. Esses controles serão revistos periodicamente e atualizados, se necessário;
- g) Em relação às descargas de fontes pontuais suscetíveis de causar poluição, exigência de regulamentação prévia, como a proibição da descarga de poluentes na água, ou de autorização prévia, ou registro com base em regras gerais de caráter obrigatório, incluindo controles de emissões para os poluentes em causa, nos termos dos artigos 10.º e 16.º Esses controles serão revistos periodicamente e atualizados, se necessário;
- h) Para fontes difusas suscetíveis de originar poluição, medidas destinadas a evitar ou controlar a descarga de poluentes. Os controles podem assumir a forma de uma exigência de regulamentação prévia, como a proibição da descarga de poluentes na água, autorização prévia ou registro com base em regras gerais de caráter obrigatório, quando essa exigência não esteja já prevista em legislação comunitária. Esses controles serão revistos periodicamente e atualizados, se necessário;

- i) Para todos os outros impactos adversos significativos sobre o estado das águas determinado nos termos do artigo 5.º e do anexo II, em especial medidas destinadas a garantir que as condições hidromorfológicas dos corpos de água são de molde a permitir alcançar o estado ecológico requerido ou um bom potencial ecológico para os corpos de água designados como artificiais ou fortemente modificados. Para esse efeito, os controles podem assumir a forma de uma exigência de autorização prévia ou registro com base em regras gerais de carácter obrigatório, quando essa exigência não esteja já prevista em legislação comunitária. Estes controles serão revistos periodicamente e atualizados, se necessário;
  
- j) Proibição de descargas diretas de poluentes nas águas subterrâneas, de acordo com as disposições seguintes.

Os Estados-Membros podem autorizar a reinjeção no mesmo aquífero de águas utilizadas para fins geotérmicos.

Eles podem autorizar também, especificando as condições para:

- a injeção de água que contenha substâncias resultantes de operações de exploração e extração de hidrocarbonetos ou de atividades mineiras, e injeção de água, por motivos técnicos, em formações geológicas de onde se extraíram hidrocarbonetos ou outras substâncias ou em formações geológicas que por razões naturais são permanentemente inadequadas para outros fins. Essas injeções não devem conter outras substâncias além das resultantes das atividades acima mencionadas,
  
- a reinjeção de água bombeada de minas e pedreiras ou de água relacionada com a construção ou manutenção de obras de engenharia civil,
  
- a injeção de gás natural ou de gás de petróleo liquefeito (GPL) para fins de armazenamento em formações geológicas que, por razões naturais, são permanentemente inadequadas para outros fins,

– a injeção de gás natural ou de gás de petróleo liquefeito (GPL) para fins de armazenamento noutras formações geológicas quando exista uma necessidade imperiosa de segurança de abastecimento de gás e quando a injeção se destine a prevenir qualquer perigo, presente ou futuro, de deterioração da qualidade de quaisquer águas subterrâneas recipientes,

– a construção, obras de engenharia civil em geral e atividades semelhantes, à superfície ou subterrâneas, que entrem em contacto com águas subterrâneas. Para estes fins, os Estados-Membros poderão determinar que essas atividades devam ser consideradas como tendo sido autorizadas, na condição de se realizarem segundo regras gerais obrigatórias elaboradas pelo Estado-Membro relativamente a essas atividades,

– descargas de pequenas quantidades de substâncias com objetivos científicos, para caracterização, proteção ou reparação de corpos de água, limitadas ao volume estritamente necessário para os fins em causa,

Desde que essas descargas não comprometam o cumprimento dos objetivos ambientais estabelecidos para esse corpo de águas subterrâneas;

- k) Segundo as medidas tomadas nos termos do artigo 16.º, as medidas destinadas a eliminar a poluição de águas de superfície pelas substâncias especificadas na lista prioritária aprovada ao abrigo do n.º 2 do artigo 16.º e a reduzir progressivamente a poluição causada por outras substâncias que, de outro modo, impediria os Estados-Membros de alcançar os objetivos para os corpos de águas de superfície definidos no artigo 4.º;
- l) Quaisquer medidas necessárias para prevenir perdas significativas de poluentes de instalações industriais e para prevenir e/ou reduzir o impacto de casos de poluição acidental, por exemplo, em resultado de inundações, nomeadamente através de sistemas de alerta ou de deteção desses incidentes, incluindo, em caso de acidentes que não pudessem

razoavelmente ter sido previstos, todas as medidas adequadas para reduzir os riscos para os ecossistemas aquáticos.

4. As «medidas suplementares» são medidas concebidas e aplicadas, para além das medidas básicas, com a finalidade de alcançar os objetivos estabelecidos nos termos do artigo 4.º A parte B do anexo VI contém uma lista exemplificativa dessas medidas.

Os Estados-Membros podem adotar, além destas, outras medidas suplementares para conseguir uma maior proteção ou uma melhoria adicional das águas abrangidas pela presente diretiva, incluindo a execução dos acordos internacionais relevantes referidos no artigo 1.º

5. Se os dados de monitoramento ou outros indicarem que não é provável que sejam alcançados os objetivos definidos no artigo 4.º, os Estados-Membros devem garantir:

- a investigação das causas do eventual fracasso,
- a análise e revisão das licenças e autorizações relevantes, conforme for adequado,
- a revisão e o ajustamento dos programas de controle, conforme adequado, e
- eventuais medidas adicionais necessárias para atingir esses objetivos, incluindo o estabelecimento de normas de qualidade ambiental adequadas, segundo os procedimentos fixados no anexo V.

Se essas causas resultarem de circunstâncias de causas naturais ou de força maior, que sejam excepcionais e não puderam razoavelmente ter sido previstas, em particular inundações extremas ou secas prolongadas, os Estados-Membros podem determinar que não é viável prever medidas adicionais, sem prejuízo do n.º 6 do artigo 4.º

6. Ao executarem medidas nos termos do n.º 3, os Estados-Membros tomarão as disposições necessárias para não aumentar a poluição das águas marinhas. Sem

prejuízo da legislação vigente, a aplicação de medidas nos termos do n.º 3 não poderá, de forma alguma, conduzir, direta ou indiretamente, a um aumento da poluição das águas de superfície. Este requisito não se aplica se resultar no aumento da poluição ambiental no seu todo.

7. Os programas de medidas devem ser estabelecidos o mais tardar nove anos a contar da data de entrada em vigor da presente diretiva, devendo todas as medidas estar operacionais o mais tardar 12 anos a contar da mesma data.
8. Os programas de medidas serão revistos e, se necessário, atualizados o mais tardar 15 anos a contar da data de entrada em vigor da presente diretiva e, posteriormente, de seis em seis anos. Qualquer medida nova ou revista que seja estabelecida ao abrigo de um programa atualizado deve estar operacional num prazo de três anos a contar da sua adoção.

#### Artigo 16.º

#### **Estratégias de combate à poluição da água**

1. O Parlamento Europeu e o Conselho adotarão medidas específicas contra a poluição da água por poluentes ou grupos de poluentes que apresentem um risco significativo incluindo riscos para as águas utilizadas para a captação de água potável. Para esses poluentes, as medidas deverão visar a redução progressiva e, no caso das substâncias perigosas prioritárias, conforme definido no n.º 30 do artigo 2.º, a cessação ou eliminação das descargas, emissões e perdas. Essas medidas serão adotadas em conformidade com as propostas apresentadas pela Comissão segundo os procedimentos previstos no Tratado.
2. A Comissão apresentará uma proposta, em que definirá uma lista prioritária de substâncias, entre as que apresentam um risco significativo para o ambiente aquático ou por seu intermédio. A prioridade das substâncias para efeitos de tomada de medidas será estabelecida com base no risco que representam para o

meio aquático ou por seu intermédio, sendo esse risco determinado por meio de:

- a) Avaliações de risco efetuadas nos termos do Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho, da Diretiva 91/414/CEE do Conselho e da Diretiva 98/8/CE do Parlamento Europeu e do Conselho; ou
- b) Avaliações de risco específicas (segundo a metodologia do Regulamento (CEE) n.º 793/93), orientadas exclusivamente para a ecotoxicidade aquática e para a toxicidade humana por intermédio do meio aquático.

Caso necessário, a fim de cumprir o calendário fixado no n.º 4, será atribuída às substâncias uma prioridade com base nos riscos para o, ou por intermédio do, ambiente aquático, risco aferido através de um procedimento de avaliação de risco simplificado, baseado em princípios científicos, e que leve especialmente em consideração:

- os dados relativos ao perigo intrínseco da substância em causa e, em particular, à sua ecotoxicidade aquática e à sua toxicidade humana por vias de exposição aquáticas, e
- os dados resultantes do monitoramento de situações de contaminação ambiental alargada, e
- outros elementos comprovados suscetíveis de indicar a possibilidade de contaminação ambiental generalizada, como o volume de produção ou de utilização da substância em causa e os padrões de utilização.

3. A proposta da Comissão deverá também identificar as substâncias prioritárias. Ao fazê-lo, a Comissão terá em conta a seleção de substâncias de risco constante da legislação comunitária sobre substâncias perigosas ou dos acordos internacionais relevantes.
4. A Comissão procederá à revisão da lista prioritária adotada, o mais tardar quatro anos a contar da data de entrada em vigor da presente diretiva e,

posteriormente, pelo menos de quatro em quatro anos, apresentando as propostas que se revelarem adequadas.

5. Ao elaborar a sua proposta, a Comissão terá em conta as recomendações do Comitê Científico da Toxicidade, Ecotoxicidade e do Ambiente, dos Estados-Membros, do Parlamento Europeu, da Agência Europeia do Ambiente, dos programas de investigação comunitários, das organizações internacionais de que a Comunidade é membro, das organizações empresariais europeias, incluindo as que representam as pequenas e médias empresas, e das organizações ambientalistas europeias, bem como outras informações relevantes de que tenha conhecimento.
6. No que se refere às substâncias prioritárias, a Comissão apresentará propostas de controles para:
  - a redução progressiva das descargas, emissões e perdas de substâncias em causa e, nomeadamente,
  - a cessação ou supressão gradual das descargas, emissões e perdas das substâncias identificadas nos termos do n.º 3, incluindo um calendário adequado para o efeito. O calendário não excederá 20 anos após a aprovação dessas propostas pelo Parlamento Europeu e pelo Conselho nos termos do presente artigo.

Para esse efeito, deve levar em consideração as fontes pontuais e difusas e identificará o nível e a combinação rentável e equilibrada entre controles de produtos e valores-limite de emissão para os controles de processos na Comunidade. Quando necessário, a ação a nível comunitário em matéria de controles de processos pode ser organizada numa base setorial. Quando os controles de produtos incluam a revisão das autorizações pertinentes emitidas ao abrigo da Diretiva 91/414/CEE e da Diretiva 98/8/CE, essa revisão deve ser realizada nos termos dessas diretivas. Cada proposta de controle deve conter disposições para a sua revisão e atualização e para a avaliação da sua eficácia.



7. A Comissão apresentará propostas de normas de qualidade aplicáveis às concentrações das substâncias prioritárias nas águas de superfície, nos sedimentos ou na biota.
8. No prazo de dois anos a contar da inclusão da substância em causa na lista de substâncias prioritárias, a Comissão apresentará propostas, nos termos dos n.ºs 6 e 7, pelo menos para os controlos de emissões relativas às fontes pontuais e para as normas de qualidade ambiental. No caso das substâncias incluídas na primeira lista prioritária, e na falta de acordo a nível comunitário seis anos após a data de entrada em vigor da presente diretiva, os Estados-Membros estabelecerão normas de qualidade ambiental relativas a essas substâncias para todas as águas de superfície afetadas por descargas das mesmas, bem como controlos sobre as principais fontes dessas descargas com base, nomeadamente, na ponderação de todas as opções técnicas de redução das emissões. No caso das substâncias posteriormente incluídas na lista prioritária, e na falta de acordo a nível comunitário, os Estados-Membros tomarão essas medidas cinco anos a contar da data da inclusão das substâncias na lista.
9. A Comissão pode preparar estratégias de combate à poluição da água por quaisquer outros poluentes ou grupos de poluentes, incluindo a poluição resultante de acidentes.
10. Ao preparar as suas propostas nos termos dos n.ºs 6 e 7, a Comissão voltará também a analisar todas as diretivas referidas no anexo IX e proporá, até o prazo previsto no n.º 8, uma revisão dos controlos constantes do anexo IX, para todas as substâncias incluídas na lista prioritária, propondo simultaneamente as medidas adequadas, incluindo a eventual revogação dos controlos nos termos do anexo IX, para todas as outras substâncias.

Todos os controlos referidos no anexo IX para que forem propostas revisões, serão revogados à data de entrada em vigor dessas revisões.

11. As listas prioritárias de substâncias propostas pela Comissão passarão, depois de adotadas pelo Parlamento Europeu e pelo Conselho, a constituir o anexo X

da presente diretiva. A sua revisão, a que se refere o n.º 4, far-se-á segundo o mesmo procedimento.

## **ANEXO B**

Anexo VIII da DIRETIVA-QUADRO DE ÁGUAS 2000/60/EC

### **LISTA INDICATIVA DOS PRINCIPAIS POLUENTES**

1. Compostos organo-halogenados e substâncias suscetíveis a formar esses compostos no meio aquático;
2. Compostos organofosforados;
3. Compostos de organotina;
4. Substâncias e preparações, ou seus subprodutos, com propriedades comprovadamente carcinogênicas ou mutagênicas ou com propriedades suscetíveis a afetar a tireoide, o esteroidogênico, a reprodução ou outras funções endócrinas no meio aquático ou por intermédio deste;
5. Hidrocarbonetos persistentes e substâncias orgânicas tóxicas persistentes e bioacumuláveis;
6. Cianetos;
7. Metais e respectivos compostos;
8. Arsênio e respectivos compostos;
9. Biocidas e produtos fitofarmacêuticos;
10. Matérias em suspensão;
11. Substâncias que contribuem para a eutrofização (em especial nitratos e fosfatos);
12. Substâncias com influência desfavorável no balanço de oxigênio e que possam ser medidas através de técnicas como a DQO e a DBO.