

SÉRIE Tecnologia Ambiental

Nanociência e Nanotecnologia: Considerações gerais para o setor mineral

Cristina Lúcia Silveira Sisinno
Josino Costa Moreira
Florian Part
Jiří Barek
Andréa Camardella de Lima Rizzo
Cláudia Duarte da Cunha



SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Nanociência e Nanotecnologia: Considerações gerais
para o setor mineral**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Luciana Santos

Ministra de Estado

Luis Manuel Rebelo Fernandes

Secretário Executivo

Isa Assef dos Santos

Subsecretária de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Silvia Cristina Alves França

Diretora

Maurício Moutinho da Silva

Coordenador de Administração - COADM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Marisa Nascimento

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

STA - 133

Nanociência e Nanotecnologia: Considerações gerais para o setor mineral

Cristina Lúcia Silveira Sisinno

Bióloga, D. Sc. em Ciências, Pesquisadora Bolsista PCI do CETEM/MCTI.

Josino Costa Moreira

Farmacêutico, Ph. D., Pesquisador Sênior do Instituto de Estudos em Saúde Coletiva - IESC/UFRJ.

Florian Part

Engenheiro Ambiental, Dr. Nat. Techn., Pesquisador Sênior da BOKU University (Viena, Áustria).

Jiří Barek

Químico, Prof., RNDr., CSc., Professor da Charles University (Praga, República Tcheca). Chefe do Laboratório de Eletroquímica Ambiental da UNESCO.

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Engenheira Química, D. Sc. em Tec. de Processos Quím. e Bioquímicos, Tecnologista Sênior do CETEM/MCTI.

Cláudia Duarte da Cunha

Engenheira Química, D. Sc. em Tec. de Processos Quím. e Bioquímicos, Tecnologista Sênior do CETEM/MCTI.

CETEM/MCTI

2024

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Editor: Luis Gonzaga Santos Sobral

Subeditor: Andréa Camardella de Lima Rizzo

CONSELHO EDITORIAL: Saulo Rodrigues P. Filho (UNB), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG), Luís Alberto Dantas Barbosa (UFBA), Ricardo Melamed (UNB), Marcello F. Veiga (University of British Columbia-Canadá), Bruce Marshall (University of British Columbia-Canadá).

Não existe uma definição única que se enquadre na ampla diversidade que o tema “Tecnologias Ambientais” abrange. Em primeiro lugar, o campo das Tecnologias Ambientais é caracterizado por um alto grau de diversidade e heterogeneidade. Em geral, o termo é usado para incluir tecnologias e aplicações que supostamente ajudam a reduzir o impacto negativo da atividade industrial e dos serviços, de usuários privados ou públicos, no meio ambiente. O conceito se refere, normalmente, a tecnologias “no final do processo” (end-of-pipe) integradas a tecnologias limpas e de recuperação de áreas contaminadas. No entanto, também pode abranger questões de sentido mais amplo, como monitoramento, medição, mudança de produtos ou gerenciamento de sistemas ambientais. As tecnologias ambientais são, portanto, de natureza interdisciplinar e podem ser aplicadas em qualquer etapa da cadeia produção-consumo. Tendo isso em mente, a *Série de Tecnologia Ambiental* tem por objetivo congrega especialistas, tais como: pesquisadores, tecnologistas, professores etc., do CETEM em particular, para que divulguem suas pesquisas em áreas tão diversas para servirem como estímulo para os novos e futuros pesquisadores.

There is no single definition that fits the wide diversity that the theme “Environmental Technologies” covers. First, the field of Environmental Technologies is characterized by a high degree of diversity and heterogeneity. In general, the term is used to include technologies and applications that are supposed to help reduce the negative impact of industrial activities and services, by private or public users, on the environment. The concept usually refers to technologies “at the end of the process” (end-of-pipe) integrated with clean technologies and recovery of contaminated areas. However, it can also cover broader issues such as monitoring, measuring, changing products or managing environmental systems. Environmental technologies are, therefore, of an interdisciplinary nature and can be applied at any stage of the production-consumption chain. Bearing this in mind, the “Environmental Technology Series” aims at bringing together specialists, such as: researchers, technologists, professors etc., from CETEM in particular, to disseminate their research in such diverse areas to serve as a stimulus for new and future researchers.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Copyright © 2024 CETEM/MCTI

Todos os direitos reservados.
A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação de copyright (Lei 5.988)

Valéria Cristina de Souza
Diagramação e Editoração Eletrônica

André Luiz Costa Alves
Projeto Gráfico

Informações:
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Homepage: www.cetem.gov.br

CIP – Catalogação na Publicação

N186

Nanociência e nanotecnologia: considerações gerais para o setor mineral /
Cristina Lúcia Silveira Sisino [et al.] – Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2024.
77 p. - (Série Tecnologia Ambiental; 133).

ISBN 978-65-5919-076-8.

1. Nanociência. 2. Nanotecnologia. 3. Setor mineral. 4. Nanomateriais.
5. Efeitos adversos. 6. Desenvolvimento sustentável. I. Sisino, Cristina Lúcia
Silveira. II. Moreira, Josino Costa. III. Part, Florian. IV. Barek, Jiří. V. Rizzo, Andréa
Camardella de Lima. VI. Cunha, Cláudia Duarte. VII. Centro de Tecnologia Mineral.
VIII. Série.

CDD 620.5

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do CETEM/MCTI
Bibliotecário(a) Rosana Silva de Oliveira CRB7 – 5849

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA	13
2.1 Conceitos	13
2.2 Histórico	14
2.3 Nanociência e Nanotecnologia no Brasil	15
3 NANOMATERIAIS	19
4 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE DETECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	22
4.1 Métodos de Microscopia Eletrônica	26
4.2 Técnicas Baseadas no Uso de Raios X	28
4.3 Técnicas de Separação Contínua e Hifenadas	29
4.4 Técnicas Espectrofotométricas Atômicas	30
4.5 Medida do Potencial Zeta	31
4.6 Determinação da Área Superficial Específica	32
4.7 Técnicas Eletroanalíticas	32
5 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES	34
5.1 Características	34
5.2 Propriedades	36
6 IMPACTOS NA SAÚDE E NO AMBIENTE	45
6.1 Impactos na Saúde	45
6.2 Impactos no Ambiente	50

7 DESAFIOS PARA A SUSTENTABILIDADE	53
7.1 Nanomateriais e Mineração	54
7.2 Nanomateriais Utilizados para Remediação de Áreas Contaminadas e Tratamento de Águas Residuais	56
7.3 Abordagens Metodológicas para Avaliação da Sustentabilidade	58
7.4 Desafios para a Nanotecnologia Segura e Sustentável	59
8 DESENVOLVIMENTO DOS INSTRUMENTOS NORMATIVOS E REGULADORES	62
9 CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
AGRADECIMENTOS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

RESUMO

A Nanociência e a Nanotecnologia vêm se desenvolvendo de forma crescente e sendo aplicadas em diversos segmentos, incluindo o setor mineral. Vários materiais e tecnologias têm sido adotados tanto nos processos produtivos como para o controle dos impactos ambientais como, por exemplo, no tratamento de solos contaminados e águas residuais. Os nanomateriais têm sido utilizados cada vez mais porque suas características e propriedades diferem dos materiais na escala macro, alterando seus efeitos óticos, elétricos, mecânicos e magnéticos, por exemplo. Apesar de estarem presentes no cotidiano e em vários produtos de consumo, ainda existem grandes incertezas sobre os potenciais efeitos adversos dos nanomateriais para a saúde humana e para o ambiente e vários instrumentos de controle ainda precisam ser discutidos e implementados para garantir o desenvolvimento de produtos e processos de base nanotecnológica de forma segura e sustentável. Desse modo, é importante destacar as aplicações destas áreas emergentes e a divulgação de conceitos básicos e informações relevantes para os diversos setores, incluindo o setor mineral, a fim de que seja incentivada sua participação tanto na utilização destas novas tecnologias como no seu acompanhamento e participação sobre as questões que envolvem possíveis impactos na saúde e no ambiente e nos desafios para a sustentabilidade e para sua regulação.

Palavras-chave

Nanociência, nanotecnologia, setor mineral, nanomateriais, efeitos adversos, regulação, desenvolvimento sustentável.

ABSTRACT

Nanoscience and Nanotechnology are rapidly advancing fields with applications among various sectors, including the mineral industry. Their adoption in production processes and environmental impact control, such as soil and wastewater treatment, is becoming increasingly prevalent. Nanomaterials, in particular, are gaining traction due to their unique properties at the nanoscale, which differ significantly from their bulk counterparts, affecting their optical, electrical, mechanical, and magnetic characteristics. Despite their widespread use in daily life and consumer products, there remain significant uncertainties regarding the potential adverse effects of nanomaterials on human health and to the environment. Consequently, there is a pressing need for the development and implementation of control measures to ensure that nanotechnology-based products and processes are developed in a safe and sustainable manner. Highlighting the applications and disseminating basic concepts and relevant information about these emerging fields, including the mining sector, is crucial. This would encourage the sector's engagement in adopting new technologies and participating in discussions about potential health and environmental impacts, as well as the challenges related to sustainability and regulation.

Keywords

Nanoscience, nanotechnology, mineral sector, nanomaterials, adverse effects, regulation, sustainable development.

1 | INTRODUÇÃO

A Nanociência e a Nanotecnologia vêm se desenvolvendo de forma crescente e sendo aplicadas em diversos segmentos, incluindo o setor da mineração. Vários materiais e tecnologias aparecem a cada momento e estão sendo incorporados tanto aos processos produtivos, como para o controle dos impactos ambientais causados por este setor.

Atualmente, diversos setores econômicos utilizam produtos com base nanotecnológica e em diferentes aplicações, que incluem as áreas da construção civil (revestimento de superfícies; agentes de reforço para concreto e ligas), energia (células a combustível; células solares; aditivos para combustíveis etc.), eletrônica, informação e comunicação (armazenamento de dados; *displays*; sensores; baterias), medicina (dispositivos médicos; diagnóstico; liberação de medicamentos e construção de tecidos), produção de alimentos (aditivos; embalagens etc.), meio ambiente (tratamento de água, solo, efluentes e resíduos sólidos) e produção de diversos bens (cosméticos e vestuário, por exemplo) etc. (ENGELMANN; LEAL, 2020; HANSEN et al., 2020; LABUDA et al., 2023; PART et al., 2018).

No setor da mineração a Nanotecnologia tem o potencial de oferecer a possibilidade de desenvolver novas técnicas e abordagens para a detecção e extração de minerais, melhorando a eficiência, reduzindo o impacto ambiental e possibilitando a recuperação de materiais valiosos. Também pode ser utilizada no monitoramento ambiental e no tratamento de efluentes e resíduos sólidos. Informações de um banco de dados com produtos de consumo contendo nanomaterias mostravam 637 produtos cadastrados na área de meio ambiente (dados de maio/2024),

contendo nanomateriais como prata, dióxido de silício, dióxido de titânio, grafeno etc., para serem utilizados na remediação de ar, solo, água e efluentes (STATNANO, 2024).

Entretanto, apesar dos benefícios da aplicação da Nanotecnologia, os estudos desenvolvidos na área da Nanociência indicam que muitos desafios ainda precisam ser enfrentados, como por exemplo, os possíveis impactos negativos no ambiente e na saúde humana causados pela produção, uso e descarte dos nanomateriais, uma vez que estes possuem propriedades únicas que os diferem dos demais, fora da nanoescala.

Também continuam sendo grandes desafios os estudos da Nanociência e da Nanotecnologia com base no Desenvolvimento Sustentável e a regulação e o controle das diversas atividades destas áreas que envolvem agências reguladoras, universidades e centros de pesquisa, empresas fabricantes e usuárias, consumidor final etc. Estes desafios estão relacionados não apenas ao fato de que a Nanociência e a Nanotecnologia são áreas multidisciplinares, mas porque muitas descobertas nestas áreas estão sendo feitas a cada dia e várias questões ainda precisam ser esclarecidas.

Desse modo, destaca-se a importância do conhecimento de conceitos e informações básicas sobre a Nanociência e a Nanotecnologia para o setor mineral e de sua participação no estudo, no desenvolvimento e na aplicação destas áreas inovadoras.

2 | NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

O prefixo nano é derivado da palavra grega anão. Na escala nano, um nanômetro (nm) equivale a um bilionésimo de metro (10^{-9} m). Um fio de cabelo humano tem aproximadamente 60.000 nm de espessura e um glóbulo vermelho aproximadamente 9.000 nm (BAYDA et al., 2020).

A nanoescala é definida como o intervalo de tamanho de aproximadamente 1 nm a 100 nm. O limite inferior nesta definição (aproximadamente 1 nm) foi introduzido para evitar que grupos únicos e pequenos de átomos sejam designados como nano-objetos ou elementos de nanoestruturas, o que poderia estar implícito na ausência de um limite inferior (ABNT, 2022).

2.1 | Conceitos

A Nanociência e a Nanotecnologia envolvem uma grande variedade de campos de estudo, como química, física, biologia, medicina, engenharia etc.

A Nanociência é o estudo das estruturas e moléculas na escala nanométrica e a Nanotecnologia é a área que utiliza materiais na nanoescala para aplicações práticas, como a síntese e o desenvolvimento de novos produtos e processos (BAYDA et al., 2020).

Dentro da área da Nanociência estão sendo desenvolvidos estudos com a preocupação dos possíveis efeitos adversos de nanomateriais à saúde humana e aos organismos vivos, bem como sua interação, cinética, dinâmica e destino nos sistemas e compartimentos bióticos e abióticos, e a avaliação de risco da sua

produção, uso e destino final. Áreas relacionadas à ética e à regulação das atividades relacionadas à Nanotecnologia também têm recebido atenção por pesquisadores em Nanociência.

No campo da Nanotecnologia são desenvolvidos novos materiais e estruturas com formas, tamanhos e propriedades diferentes dos materiais fora da nanoescala para aplicações em diversos segmentos e de forma inovadora.

2.2 | Histórico

O desenvolvimento da Nanociência pode ser rastreado até a época dos gregos e de Demócrito, no século 5 a.C., quando os cientistas questionaram se a matéria era contínua e, portanto, infinitamente divisível em pedaços menores, ou composta de partículas pequenas, indivisíveis e indestrutíveis, chamadas atualmente de átomos (BAYDA et al., 2020).

Nanopartículas foram utilizadas pelos romanos no século IV d.C., que demonstraram um dos exemplos mais interessantes de Nanotecnologia no mundo antigo: a taça Licurgo. Esta peça é o mais antigo exemplo de vidro dicroico (dois tipos diferentes de vidro, que mudam de cor em certas condições de iluminação) e reconhecida como um dos nanomateriais sintéticos mais antigos já utilizados. A taça tem duas cores diferentes: o vidro aparece verde na luz direta, e vermelho-roxo quando a luz brilha através do vidro. Em 1990 ela foi analisada para explicar o fenômeno do dicroísmo, que se deve à presença de nanopartículas com 50 nm a 100 nm de diâmetro. Essas nanopartículas são constituídas por uma liga de prata-ouro (Ag-Au), com uma relação Ag:Au de cerca de 7:3, contendo, também, cerca de 10% de cobre (Cu) disperso em uma matriz vítrea (BAYDA et al., 2020).

Um efeito semelhante é visto nas janelas de igrejas medievais, que brilham em um vermelho luminoso e cores amarelas devido à fusão de nanopartículas de Au e Ag no vidro (BAYDA et al., 2020).

As origens do termo Nanotecnologia advêm de 1959, quando no encontro anual da Sociedade Americana de Física o americano Richard Feynman expôs em sua palestra “*There’s Plenty of Room at the Bottom – an Invitation for a New Field of Physics*” (em português, “Há mais espaço lá embaixo – um convite para um novo campo da Física”) a possibilidade de deslocar e recombina os átomos (SCHULTZ, 2018).

Embora, a partir principalmente do início da década de 1990, muitos cientistas já trabalhassem nesta área, essa tecnologia passou a ter repercussão mundial a partir de 2001 com o lançamento do programa americano *National Nanotechnology Initiative* (NNI). Na mesma época a China lançou seu programa, criando o Comitê Nacional para Nanociência e Nanotecnologia e publicando o programa *National Nanotechnology Development Strategy 2001–2010*, semelhante ao NNI, apesar do país já financiar ações específicas de Nanociência e Nanotecnologia (N&N) desde o início da década de 1990 (PLENTZ; FAZZIO, 2013).

2.3 | Nanociência e Nanotecnologia no Brasil

No Brasil as iniciativas governamentais na área da Nanotecnologia surgiram em 2001 no antigo Ministério da Ciência e Tecnologia (atual Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação), quando foram criadas quatro redes de pesquisa CNPq/MCT (Nanobiotec, NANOMAT, NANOSEMINAT e RENAMI), com diversos pesquisadores, instituições de ensino e de pesquisa, e empresas, sendo apoiados quatro Institutos do Milênio (Instituto do Milênio

de Materiais Complexos, Instituto de Nanociências, Rede de Pesquisa em Sistema em Chip, Microsistemas e Nanoeletrônica e Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos) pelo Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – PADCT (BRASIL, 2006).

Em 2003 foi criado o Grupo de Trabalho de Nanotecnologia para elaboração do Programa de Nanotecnologia e criada a Coordenação-Geral de Políticas e Programas de Nanotecnologia (que em 2006 passou a ser designada Coordenação de Micro e Nanotecnologias) (BRASIL, 2006).

Em 2004 foram iniciadas as ações do Programa de Desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia no âmbito do PPA (Plano Plurianual) 2004–2007. Também foram criados o Grupo de Trabalho para estudo sobre a implantação do Laboratório Nacional de Micro e Nanotecnologia; a Ação Transversal de Nanotecnologia nos Fundos Setoriais e instituída a Rede BrasilNano e seu Comitê Diretor (BRASIL, 2006).

Em 2005 foi lançado o Programa Nacional de Nanotecnologia (PNN) e assinado o Protocolo de Intenções entre Brasil e Argentina para a criação do Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia (CBAN). O PNN foi fortalecido com o lançamento da Política Industrial Tecnológica e do Comércio Exterior (PITCE) e com a criação da Ação Transversal de Nanotecnologia dos Fundos Setoriais. Neste período destaca-se também a criação de 10 novas redes de pesquisa, com o fortalecimento do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS); do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF); da Embrapa Instrumentação

Agropecuária; e do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE); além do apoio a projetos de pesquisa básica e a pesquisa entre ICT e empresas (BRASIL, 2006).

A Iniciativa Brasileira de Nanotecnologia (IBN) foi lançada em 2013 com o objetivo de criar, integrar e fortalecer ações governamentais na área de Nanotecnologia, com foco na promoção da inovação na indústria brasileira e no desenvolvimento econômico e social e em 2019 a IBN foi instituída como principal programa estratégico para incentivo da Nanotecnologia no país (BRASIL, 2023).

Diversas ações de promoção e fomento da Nanotecnologia foram implementadas pelo MCTI no âmbito da IBN, com destaque para o Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias (SisNANO); a criação de Redes de Centros de Inovação em Nanotecnologias no âmbito do Sistema Brasileiro de Tecnologia (Sibratec); a participação do Brasil no programa NANoREG, voltado para dar suporte científico ao processo de regulação e regulamentação da Nanotecnologia, e a sua continuidade com o projeto para certificação de nanoproductos; o apoio a projetos de cooperação internacional, em especial o Centro Brasil-China de Pesquisa e Inovação em Nanotecnologia (CBCIN) e o Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia (CBAN); dentre outras ações (BRASIL, 2023).

O Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias (SisNANO) é formado por laboratórios direcionados à pesquisa, ao desenvolvimento e à inovação (PD&I) em Nanociências e Nanotecnologias, tendo como característica essencial o caráter multiusuário e de acesso aberto às instituições públicas e privadas, mediante submissão de propostas de projetos de PD&I ou de requisição de serviços (BRASIL, 2023). Outra iniciativa foi a

criação do SibratecNANO, que foi um instrumento do MCTIC de aproximação, articulação e financiamento de projetos cooperativos entre micro, pequenas, médias e grandes empresas e os laboratórios do SisNANO (BRASIL, 2023).

O projeto NANoREG (2013–2017) foi um esforço científico conjunto entre 17 países, incluindo o Brasil, liderado pela União Europeia, que visou dar suporte científico ao processo de regulação e regulamentação da Nanotecnologia e seus produtos (BRASIL, 2023).

No âmbito da governança das temáticas de Nanotecnologia e Novos Materiais, em 2019 foi instituído o Comitê Consultivo de Nanotecnologia e Novos Materiais (CCNANOMAT). O MCTI vem atuando com o objetivo de criar e nutrir um ambiente de colaboração entre a indústria e a academia e a Nanotecnologia foi uma das Tecnologias Convergentes e Habilitadoras consideradas prioritárias em projetos de PD&I para o período de 2020 a 2023 (BRASIL, 2023).

No Diretório dos Grupos de Pesquisa do CNPq podem ser encontrados vários grupos relacionados ao estudo das Nanociências e Nanotecnologias em universidades e institutos de pesquisa e redes de pesquisa com fomento de agências federais e estaduais, envolvendo universidades, centros de pesquisa e empresas (*start ups*) também foram formadas por todo o país.

3 | NANOMATERIAIS

Os nanomateriais (NMs) consistem em materiais com qualquer dimensão externa na nanoescala ou tendo estrutura interna ou estrutura de superfície na nanoescala. Este termo genérico inclui nano-objeto e material nanoestruturado (ABNT, 2022).

O nano-objeto é um material com uma, duas ou três dimensões externas na nanoescala. A nanopartícula (NP) é um nano-objeto com todas as três dimensões externas na nanoescala (ABNT, 2022). As nanoplacas são exemplos de nano-objetos com uma dimensão e as nanofibras com duas (JOUDEH; LINKE, 2022).

Um NM engenheirado é definido como tendo sido projetado para um propósito ou função específica, enquanto um NM manufaturado foi produzido intencionalmente para fins comerciais para ter propriedades específicas ou composição específica (LABUDA et al., 2023). Um NM incidental é gerado como um subproduto não intencional de um processo (LABUDA et al., 2023).

Na área de saúde a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) define NM como o material natural, incidental ou manufaturado que contém partículas em estado não ligado ou sob a forma de agregado ou aglomerado, em que 50% ou mais do número de partículas apresenta distribuição de tamanho dentro do intervalo de 1 nm a 100 nm, em uma ou mais de suas dimensões externas, podendo incluir: a) fulerenos, flocos de grafeno e nanotubos de carbono de parede simples com uma ou mais dimensões externas inferiores a 1 nm também são considerados nanomateriais; b) materiais manufaturados com dimensões que extrapolem o limite superior da nanoescala, até o marco de 1000 nm, e que exibam propriedades ou fenômenos

tamanho-dependentes distintos daqueles apresentados pelo mesmo material em macroescala, poderão ser enquadrados na definição de NM (BRASIL, 2022).

Os NMs são frequentemente classificados em grupos com base na sua composição, incluindo metais e óxidos metálicos, inorgânicos não metálicos, nanocarbonos e orgânicos (LABUDA et al., 2023).

Os metais e os óxidos metálicos são, indiscutivelmente, os NMs mais frequentemente encontrados em produtos de consumo, tal como indicado por recentes revisões e bases de dados de produtos contendo NMs (LABUDA et al., 2023).

A prata, o titânio e o dióxido de titânio são os principais NMs identificados em produtos de consumo (maio/2024) descritos na base de dados Nanodatabase (NANODATABASE, 2024). Destaca-se que muitos NMs estão descritos nos produtos encontrados no Nanodatabase como desconhecidos, uma vez que este instrumento não é compulsório.

Materiais de nanocarbono também são cada vez mais usados para diversas aplicações, particularmente CNTs (*carbon nanotubes*), fulerenos, nanodiamantes e nanoplacas bidimensionais como grafeno e óxido de grafeno (LABUDA et al., 2023). O grafeno, que pode ser produzido a partir da esfoliação da grafita, tem sido utilizado em diversas aplicações, como: na eletrônica de alta frequência; armazenamento e produção de energia; membranas de alta eficiência; sensores; filmes protetores e materiais mais leves e resistentes etc. (BELLUCCI et al., 2021).

Outros NMs inorgânicos (que não contêm metais) incluem nanocristais semicondutores (p. ex. pontos quânticos – *quantum dots* – de CdS ou CdSe) e aluminossilicatos, como zeólitas e argilas (LABUDA et al., 2023).

Os NMs orgânicos incluem polímeros sintéticos ou naturais, dendrímeros e estruturas auto-organizadas, como micelas e lipossomas, muitos dos quais são amplamente utilizados em aplicações biomédicas (LABUDA et al., 2023).

Os NMs também podem ser classificados de acordo com sua origem em duas principais categorias: NMs naturais e NMs antropogênicos. Os NMs de origem natural existem no ambiente antes que a Nanotecnologia tivesse sido iniciada. Partículas aéreas de nanocristais de sais marinhos, colóides encontrados no solo, magnetita biogênica e partículas atmosféricas liberadas por erupções vulcânicas são alguns exemplos de NMs naturais (BOROS; OSTAFE, 2020). Os NMs antropogênicos podem ser produzidos intencionalmente de fontes como processos industriais ou queima de combustíveis fósseis ou terem sido sintetizados (NMs manufaturados ou engenheirados) (LABUDA et al., 2023).

Vários setores produtivos utilizam NMs em seus processos e produtos. As NPs metálicas podem ser encontradas em eletrônicos, cimento, argamassa, tintas, cosméticos, vestuário, produtos para saúde e higiene pessoal, embalagens, alimentos, fertilizantes etc., e estar na forma elementar (p. ex. Ag e Au), em ligas (Ti, Li, Pt, La, Nd, Mo, Rh etc.) ou como compostos óxido metálicos (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CuO , CeO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 etc.), nitritos e sulfatos metálicos (AlN , TiN , WS_2) (LIU; LAL, 2015; PART et al., 2018; SUMAN; PEI, 2022).

Nanomateriais à base de carbono também são muito utilizados atualmente na indústria de plásticos, eletrônica, cosmética, médica etc. (PART et al., 2018).

4 | PRINCIPAIS TÉCNICAS DE DETECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

A descrição completa dos NMs requer a determinação de muitos parâmetros químicos, físicos e físico-químicos, incluindo: composição, estrutura da fase cristalina/conteúdo amorfo, morfologia (tamanho e forma), distribuição de tamanhos, área superficial, presença de impurezas, potencial zeta, carga e grupos funcionais, presença de outras substâncias aderidas à superfície etc. Consequentemente, tanto as técnicas de caracterização físico-químicas quanto os métodos químicos devem ser suficientemente sensíveis para estas determinações, mesmo em escala nanométrica.

De fato, a análise dos NMs não é um processo muito simples, principalmente quando estes estão presentes em amostras reais (que não foram sintetizadas). Neste caso, mesmo alguns conceitos utilizados na análise de materiais de tamanho convencional podem carecer de sentido. Por exemplo, em uma análise rotineira de uma amostra líquida considera-se como material particulado presente em solução aquele que é retido em um filtro de 0,20 μm ou 0,45 μm . No entanto, este conceito não tem sentido na análise de NMs, uma vez que suas dimensões são bem menores que estas medidas e isto também acontece com muitos de seus agregados.

Em geral uma análise de NMs envolve duas abordagens:

- A determinação das propriedades físico-químicas dos NMs e;
- A determinação destes NMs em amostras reais (ou naturais).

Para a determinação das propriedades utiliza-se o NM puro. Nestes casos, as técnicas mais utilizadas são a microscopia (MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura; MET – Microscopia

Eletrônica de Transmissão; MFA – Microscopia de Força Atômica) e a espectroscopia (FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; Espectroscopia Raman; XPS – Espectroscopia de Fotoeletrônica com Raios X etc.). Algumas técnicas de separação podem ser utilizadas principalmente para a determinação do tamanho do NM ou de sua distribuição.

Além disso, as propriedades físico-químicas dos NMs podem variar ao longo do tempo por interações com o meio ambiente ou em resposta a pequenas perturbações de seu ambiente. Estas mudanças incluem processos como agregação/aglomeração, dissolução ou modificações na superfície como a adsorção, a formação de coroas proteicas etc. Por estas razões, métodos analíticos aprimorados são necessários para lidar com estes desafios de detecção e identificação ao nível da nanoescala, bem como com este comportamento complexo e dinâmico (GUBALA et al., 2018; HASSELLOV et al., 2008).

Embora a definição de NMs não os contemple integralmente, agregados e aglomerados maiores que 100 nm devem ser considerados quando conservarem propriedades típicas dos materiais em nanoescala.

Enquanto para os analitos convencionais a determinação da composição/estrutura e da concentração são geralmente as propriedades relevantes para a caracterização de um material, para os NMs todas aquelas propriedades acima mencionadas devem ser avaliadas, uma vez que podem interferir em seus comportamentos, como será descrito no **Capítulo 5 – Características e Propriedades**.

Os NMs podem interagir entre si e com substâncias presentes no ambiente; o que ocorre por meio de sua carga superficial /interfacial ou principalmente por meio de grupos funcionais localizados em sua superfície. Assim, para se compreender o comportamento de um NM em um determinado sistema como, por exemplo, o biológico, estes fatores são críticos e devem ser determinados (GUBALA et al., 2018; HASSELLOV et al., 2008; LABUDA et al., 2023).

Para o entendimento das interações entre os NMs em um determinado meio como, por exemplo, nas avaliações de risco, as propriedades podem ser agrupadas em duas categorias. As propriedades intrínsecas básicas dos NMs, que incluem tamanho, forma, composição (volume, núcleo, revestimento da superfície) estrutura (estrutura cristalina, fração cristalina e amorfa, porosidade e densidade) – que são independentes do meio ambiente –, e as propriedades extrínsecas, que dependem dele. As propriedades extrínsecas (ou sinérgicas) incluem carga e revestimento da superfície, agregação/aglomeração e dispersibilidade. Estes parâmetros sofrem influência do pH, da força iônica, da temperatura, do potencial redox, da presença de surfactantes e da matéria orgânica (ácidos húmicos, peptídeos/proteínas que podem ser adsorvidos e modificarem as superfícies) e, conseqüentemente, são importantes na determinação do comportamento e do destino dos NMs em ambientes complexos. O potencial zeta, por exemplo, que indica a carga superficial de um NM é uma medida relacionada à tendência a repulsão ou atração eletrostática entre as partículas do NM e/ou com substâncias presentes no ambiente, ou seja, determina a facilidade de aglomeração e floculação do NM naquele meio. Como este potencial é dependente das características físico-químicas do meio, a existência dessas interações pode ocasionar

alterações significativas nas propriedades dos NMs com o tempo, de modo que a verificação periódica das propriedades deve ser realizada. Como exemplo, pode-se citar a variação da área de um NM por agregação ou do número de partículas e a sua distribuição de tamanho.

Sendo assim, a análise físico-química dos NMs apresenta uma série de desafios, tais como a necessidade de se distinguir entre materiais com composição semelhante ou mesmo idêntica, mas que possuem propriedades diferentes, em concentrações extremamente baixas e eventualmente na presença concomitante de outros NMs. A isto deve-se justapor as características dinâmicas de algumas propriedades físico-químicas como, por exemplo, a dissolução e a aglomeração e a complexidade das matrizes, que podem promover efeitos como a reatividade ou a adsorção das substâncias presentes (GUBALA et al., 2018; HASSELLOV et al., 2008; LABUDA et al., 2023).

Em qualquer procedimento analítico as etapas anteriores ou preliminares à análise propriamente dita (coleta, armazenamento, manipulação/preparação das amostras) devem ser realizadas com total cuidado para se garantir a fidedignidade e a precisão dos resultados. O tempo transcorrido entre a coleta e a realização das análises deve ser criticamente avaliado, pois especificamente no caso dos NMs, devido à característica dinâmica de seu comportamento, podem ocorrer alterações significativas como a perda seletiva de algumas frações ou a modificação da distribuição de tamanhos por aglomeração/agregação (GUBALA et al., 2018; HASSELLOV et al., 2008; LABUDA et al., 2023).

Embora a análise de NMs em produtos artificiais (sintéticos) possa ser complexa, o conhecimento da composição da matriz é um fator positivo; o que não ocorre com amostras ambientais ou

biológicas que podem conter um número grande e variável de componentes, muitos dos quais desconhecidos (GUBALA et al., 2018; HASSELLOV et al., 2008; LABUDA et al., 2023).

As principais técnicas/métodos analíticos mais utilizados para a determinação das propriedades físico-químicas e da concentração dos NMs isoladamente, em misturas ou em produtos são mostrados na **Tabela 1**.

4.1 | Métodos de Microscopia Eletrônica

As técnicas que utilizam a Microscopia Eletrônica (ME) são úteis para fornecer informações sobre o tamanho, a morfologia, o estado de agregação e a estrutura cristalina das NPs. O princípio fundamental destas técnicas é similar àquele dos microscópios óticos convencionais. Neste caso, ao invés da utilização da luz são utilizados feixes de elétrons de alta energia (comprimentos de onda muito pequenos) que incidem sobre os alvos (LÓPEZ-SANZ et al., 2019; RAMOS, 2013; SALEH, 2020).

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é, dentre as técnicas da microscopia, a mais utilizada para caracterizar NMs em matrizes complexas, bem como alguns revestimentos. Na MET de alta resolução pode-se obter imagens com resolução de nível subatômico, úteis para a determinação da estrutura cristalina das NPs (LÓPEZ-SANZ et al., 2019; RAMOS, 2013).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é bastante utilizada na análise de morfologia, estrutura cristalina e composição química. Normalmente a MEV tem uma resolução em torno de 10 nm, enquanto a MET pode atingir valores menores que 1 nm (LÓPEZ-SANZ et al., 2019; RAMOS, 2013).

Tabela 1. Principais métodos/técnicas para caracterização de NMs.

Parâmetro Medido	Método/Técnica
Morfologia (tamanho e forma)	MET, MEV, DRX, MFA, FFF, DLS
Composição química	UV-Vis, HPLC, CG/CL-MS, DRX, ICP-MS, FFF, AAS
Estrutura cristalina	DRX, MET-DRX
Distribuição de tamanho	MEV, spICP, FFF, MET, DLS
Composição superficial	XPS, FTIR, TGA
Área de superfície	BET, ME, MFA
Carga de superfície	Medidores de potencial zeta, FTIR, SIMS
Estado de agregação	Medidores de potencial zeta, MEV, MET, DLS
Dispersão em matrizes	MEV, MET, MFA
Hidrofobicidade	HPLC
Velocidade de dissolução	Díalise, voltametria

Fonte: Adaptado de Joshi et al., 2020; Mourdikoudis et al., 2018.

Legenda: UV-Vis (Espectroscopia no Ultravioleta-Visível), HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Performance); CG/CL-MS (Cromatografia Gasosa/Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas), AAS (Espectrofotometria de Absorção Atômica); ICP-MS (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado); spICP-MS (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado executada no modo de detecção individual – *single part*, sp); FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier); DRX (Difração de Raios X); XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X); FFF (Fracionamento em Fluxo de Campo); MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão); MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), DLS (Dispersão Dinâmica de Luz); SIMS (Espectrometria de Massa de Íons Secundários); MFA (Microscopia de Força Atômica); BET (Método de Brunauer-Emmett-Teller); ME (Microscopia Eletrônica); TGA (Análise Termogravimétrica).

Quando a microscopia é utilizada com alta resolução ela é capaz de produzir imagens de ambientes celulares adjacentes a uma NP e, se usada em combinação com a Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) ou a Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica (EELS), pode fornecer dados sobre as

interações entre as partículas e os componentes do meio adjacente (p. ex. tecidos orgânicos) (AKHTAR et al., 2018; BRESCH et al., 2022; RAMOS, 2013; VLALDAR; HODOROABA, 2020).

Atualmente são utilizadas técnicas onde a microscopia é combinada com outras ferramentas espectroscópicas, especialmente as que utilizam Raio X e, assim, são obtidas diretamente informações sobre a composição elementar e a estrutura química do NM (LABUDA et al., 2023).

A Dispersão Dinâmica de Luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*) é uma técnica não invasiva, não destrutiva e relativamente de baixo custo, simples e rápida, que se baseia no movimento browniano das partículas. Estas, ao colidirem com moléculas do solvente entram em movimento e a partir deste movimento pode-se determinar o tamanho de partículas sólidas, polímeros, emulsões, proteínas e o estado de agregação. Esta técnica é ainda utilizada para a determinação do diâmetro hidrodinâmico das partículas, por meio da equação de Stokes-Einstein. Esta técnica produz bons resultados quando as amostras são homogêneas; entretanto, em amostras que contenham NMs de diferentes tamanhos resultados produzidos geralmente são inexatos para as partículas de menor tamanho (DEDAVID et al., 2007; LÓPEZ-SANZ et al., 2019; SALEH, 2020; STETEFELD et al., 2016).

4.2 | Técnicas Baseadas no Uso de Raios X

As técnicas que se baseiam no uso de Raios X são não destrutivas e têm como fundamento suas interações com a matéria (Difração de Raios X – XRD; Emissão de Raios X Induzida por Prótons – PIXE, *Proton Induced X-Ray Emission*; ou Fluorescência de Raios X – XRF). São eficientes e fornecem informações sobre a estrutura cristalina, composição elementar, parâmetros de rede,

concentração etc. A Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é muito utilizada para análise de superfície, composição elementar, estados de oxidação, estrutura eletrônica, além de determinações quantitativas (MOURDIKLOUDIS et al., 2018) e a Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS, *X-Ray Absorption Spectroscopy*) é um método utilizado para investigar a estrutura atômica local, bem como os estados de oxidação dos elementos constituintes (WANG; FENG, 2021).

4.3 | Técnicas de Separação Contínua e Hifenadas

O uso de técnicas hifenadas, ou seja, técnicas de separação contínua (cromatografias etc.) acopladas a detectores elementares, de espalhamento de luz ou espectroscópicos possibilita a obtenção simultânea dos tamanhos dos NMs e informações quantitativas, inclusive multielementares. Atualmente as técnicas de fracionamento em fluxo de campo (FFF, 4F e similares) têm sido as mais utilizadas nos estudos dos NMs, possibilitando a separação dos NMs de acordo com o tamanho, na faixa de 1 nm a 100 nm e, dependendo do modo de separação, permite que se trabalhe em condições naturais da amostra. Nestas técnicas, dependendo do campo de força utilizado (térmico, elétrico, magnético, fluxo, sedimentação e gravidade) pode-se separar os analitos em função de suas massas, difusão hidrodinâmica, difusão térmica e características magnéticas ou elétricas (GEISLER et al., 2021; WAHLUND; GIDDINGS, 1987).

Dentre todos os tipos, a que utiliza um campo hidrodinâmico aplicado (especialmente a AF4) tem sido o mais utilizado (GIDDINGS, 1966; QURESHI; KOK, 2010).

Este método de separação tem sido associado a várias técnicas de determinação quantitativas como ICP-OES, ICP-MS, spICP-MS, UV-Vis, fluorescência e outros e, assim, podem fornecer informações sobre o tamanho, a distribuição de tamanho e a análise quantitativa dos NMs. Dentre as vantagens associadas ao uso destas técnicas deve-se mencionar seu grande poder de separação, a não destruição da amostra, e a facilidade de alterações que se adaptem a cada tipo de amostra (WORMS; SLAVEYKOVA, 2022).

A Cromatografia Hidrodinâmica é alternativa, mas possui baixo poder de separação. A eletroforese em gel (EG) e a eletroforese capilar (EC) associadas à espectrofotometria no UV-Vis ou à de fluorescência, também são muito úteis para a separação e a caracterização de NMs com base em seus tamanhos, formas e funcionalização de superfície. As vantagens da EC são sua melhor resolução e sua capacidade de analisar espécies iônicas e não iônicas (SURUGAU; URBAN, 2009).

Embora essas técnicas tenham potencial analítico já conhecido, elas não têm sido frequentemente aplicadas em análises de amostras reais (LABUDA et al., 2023).

4.4 | Técnicas Espectrofotométricas Atômicas

Técnicas convencionais de Espectrometria Atômica como a Espectrofotometria de Absorção Atômica, Espectroscopia com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP e suas variações) podem fornecer concentrações elementares totais, mas somente quando utilizadas em conjunto com técnicas de fracionamento (filtração, centrifugação etc.) ou mesmo *on-line* como um método de fracionamento de tamanho (p. ex. Fracionamento em Campo de Fluxo – FFF, *Field Flow Fractionation*; Cromatografia

Hidrodinâmica – HDC, *Hydrodynamic Chromatography*; Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC, *Size Exclusion Chromatography* etc.) fornecem informações sobre os tamanhos dos analitos (MONTAÑO et al., 2016).

Entre as diferentes versões de ICP-MS disponíveis no mercado, analisadores de massa com quadrupolo (ICP-Q-MS, *Quadrupole Mass Spectrometry*), e tempo de voo (ICP-TOF-MS, *Time of Flight Mass Spectrometry*) são os mais comumente utilizados (MONTAÑO et al., 2016).

Atualmente, o ICP-MS de partícula única (spICP-MS) tem sido amplamente utilizado para a análise de NPs metálicas e pode dar informações qualitativas sobre a presença de formas particuladas e/ou dissolvidas de elementos específicos; concentração de um dado elemento por partícula; e sobre a distribuição de tamanhos dos NMs em uma amostra, desde que as informações sobre a composição, a forma e a densidade das partículas sejam conhecidas ou assumidas. A vantagem destas técnicas que utilizam o plasma induzido é a possibilidade da análise de multielementos com limites de determinação da ordem de ppb (partes por bilhão) ou mesmo de ppt (partes por trilhão) (MONTAÑO et al., 2016).

4.5 | Medida do Potencial Zeta

O potencial zeta ou potencial eletrocinético é uma medida da carga das partículas em uma suspensão: quanto maior for o seu valor, maior será a repulsão entre as partículas de mesma carga e, assim, mais estável é a suspensão. O potencial zeta é aquele medido no limite do plano de cisalhamento, ou seja, é a diferença de potencial entre o meio líquido dispersor e a camada estacionária ligada à partícula dispersa. Este potencial não pode ser medido diretamente e geralmente é calculado por meio de

procedimentos eletroforéticos ou de medidores especiais. Seu valor normalmente é fortemente influenciado pelo pH do meio (KASZUBA et al., 2010; LOWRY et al., 2016).

4.6 | Determinação da Área Superficial Específica

A grande área superficial dos NMs oferece um grande espaço para várias aplicações e a BET (nome dado em homenagem aos seus idealizadores Brunauer-Emmett-Teller) é a melhor técnica para determinar a área superficial dos NMs e manter uma relação com o tamanho das partículas, com a energia de superfície e com a uniformidade do material (BRUNAUER et al., 1938).

Uma nova abordagem analítica é representada pelas matrizes impressas com NPs (NAIMs, *Nanoparticle-Imprinted Matrices*). Nas NAIMs as NPs são impressas em uma matriz polimérica e, em seguida, removidas, deixando vazios altamente seletivos capazes de reconhecerem as NPs originais de acordo com o tamanho, a forma e a superfície (LABUDA et al., 2023).

4.7 | Técnicas Eletroanalíticas

A eletroquímica também é um método eficiente e econômico capaz de detectar, caracterizar e quantificar vários NMs. No que diz respeito à análise de NMs, duas técnicas eletroanalíticas têm sido empregadas: Voltametria de Partículas Imobilizadas (VIP, *Voltammetry of Immobilized Particles*) e Coulometria de Colisão de Partículas (PCC, *Particle Collision Coulometry*), técnicas complementares que podem ser utilizadas em combinação (LABUDA et al., 2023).

A concentração expressa em número de partículas é uma métrica importante para análise do comportamento dos NMs em várias situações. Isto porque a concentração expressa em massa/volume (g/L, mg/L etc.) perde muito de seu significado quando se trabalha com materiais nanométricos, onde o número de partículas por unidade de volume pode variar significativamente com o tamanho ou a distribuição de tamanhos. Estes valores podem ser determinados diretamente por algumas técnicas de contagem de partículas; no entanto, considerações devem ser feitas ao usar outras técnicas (p. ex. técnicas baseadas em AF4) para converter concentração de massa em concentração de número (LABUDA et al., 2023). As técnicas que fornecem concentrações numéricas não podem rotineiramente obter dados de tamanho precisos para partículas com diâmetro <20 nm. Padrões e materiais de referência para calibração de instrumentos e validação de métodos são escassos e difíceis de conseguir, particularmente para métodos que são capazes de fornecer concentração baseada em números identificação/quantificação de grupos funcionais de superfície ou revestimentos (LABUDA et al., 2023).

5 | CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

Os NMs exibem características e propriedades únicas, diferentes dos materiais em escala convencional (macro) (JOUDEH; LINKE, 2022) e para compreender apropriadamente a sua diversidade, algumas características e propriedades serão descritas a seguir.

5.1 | Características

A Nanociência e a Nanotecnologia envolvem uma grande variedade de campos de estudo, como química, física, biologia, medicina, engenharia etc.

Os NMs possuem não apenas o tamanho como característica distinta dos materiais em escala convencional. A morfologia e a composição são importantes para serem consideradas, pois diferentes NMs estão sendo produzidos cada vez mais e estas características – dentre outras, como o estado de agregação, química de superfície etc. – podem influenciar seu comportamento, interação com outros sistemas, toxicidade etc. (LEAD et al., 2018).

Com base em suas dimensões os NMs são classificados em 04 diferentes classes:

- Dimensão-zero (0-D): NMs com todas as suas três dimensões na faixa da nanoescala. Exemplos: *quantum dots* e NPs;
- Uma dimensão (1-D): NMs com uma dimensão fora da nanoescala. Exemplos: nanotubos, nanofibras e nanofios;
- Duas dimensões (2-D): NMs com duas dimensões fora da nanoescala. Exemplos: nanofolhas e nanofilmes;

- Três dimensões (3-D), ou fora da nanoescala: materiais que não estão na nanoescala em nenhuma dimensão. Esta classe contém pós fora da nanoescala, dispersões de nanopartículas, arranjos de nanofios e nanotubos etc. (JOUDEH; LINKE, 2022; SANFELICE et al., 2022).

Segundo Labuda et al. (2023), com base em sua composição os NMs podem ser:

- NMs com base de carbono (p. ex. CNTs, grafeno, fulereno);
- NMs com base orgânica (p. ex. polímeros naturais ou sintéticos; lipossomas);
- NMs com base inorgânica não metálica (p. ex. pontos quânticos; argilas);
- NMs com base metálica (p. ex. nano-Ag);
- NMs com base de óxidos metálicos (p. ex. nano-TiO₂);
- NMs com base composta.

As NPs metálicas são feitas puramente por precursores metálicos, podendo ser monometálicas, bimetálicas ou polimetálicas. As bimetálicas podem ser feitas a partir de ligas ou formadas em diferentes camadas (núcleo-casca) (JOUDEH; LINKE, 2022).

Nos NMs a forma contribui para o valor da área específica e influencia em algumas propriedades físico-químicas como, por exemplo, propriedades químicas, elétricas, óticas e magnéticas (ASHA; NARAIN, 2020; JOUDEH; LINKE, 2022; TAY et al., 2014). Nanopartículas metálicas (p. ex. ouro) podem ser sintetizadas em uma variedade de formas e estruturas bem definidas (esféricas, cilíndricas, cônicas, tubulares, ocas, espirais etc.), ou irregulares. As NPs podem ser cristalinas, com sólidos

monocristalinos ou multicristalinos, ou amorfas. Também podem ser uniformes ou compostas de várias camadas. Neste último caso, as camadas geralmente são: (a) a camada superficial, que geralmente consiste em uma variedade de pequenas moléculas, íons metálicos, surfactantes ou polímeros; b) a camada de casca, que é feita de um material quimicamente diferente da camada central; e (c) a camada central, que é a porção central da NP (JOUDEH; LINKE, 2022).

5.2 | Propriedades

A Nanotecnologia colocou à disposição da sociedade uma série de materiais com propriedades mecânicas, térmicas, eletrônicas, óticas, magnéticas e reacionais diferentes daquelas observadas em materiais de composição semelhante, mas com maiores dimensões (tamanho convencional/estrutura macroscópica).

Estas propriedades diferentes e próprias dos NMs são resultantes do tamanho, das características da superfície/interface (energia de superfície, confinamento espacial) e de efeitos quânticos. O tamanho nanométrico e a forma fazem com que estes materiais além de possuírem um número muito menor de átomos, tenham uma maior área de superfície a qual contém uma maior fração de átomos que os materiais de dimensões convencionais. Por exemplo, uma NP de Fe com diâmetro de 3 nm tem uma percentagem de átomos superficiais cerca de 10 vezes maior que outra de diâmetro de 30 nm. Estas características dotam as superfícies (interfaces) de propriedades diferentes daquelas observadas no interior da fase (MARTINS; ANDRADE, 2012; XIONG et al., 2011).

Em uma partícula qualquer, os átomos localizados no interior de sua estrutura estão completamente cercados pelos elementos característicos daquela estrutura, aos quais se ligam de acordo com seus números de coordenação. No entanto, os átomos localizados na superfície (interface) não estão completamente ligados a outros átomos da estrutura básica da partícula, ou seja, se ligam a um número menor de constituintes estruturais. Como a formação de ligações químicas contribui para a estabilidade do sistema ao qual pertence, a superfície/interface apresenta um excesso de energia chamada energia de superfície (XIONG et al., 2011).

Esta energia de superfície, que depende da área superficial, influencia diretamente na reatividade e nas propriedades daquele material. Como a área superficial de uma partícula é determinada por sua morfologia (tamanho e forma), as NPs possuem consideravelmente maior que a dos materiais de tamanhos convencionais e, assim, mesmo tendo a mesma composição química, têm propriedades significativamente diferentes. Essas diferenças podem ser observadas quando se comparam propriedades físicas, como, por exemplo, o ponto de fusão de um NM com seu homólogo químico convencional.

Outras propriedades como a capacidade catalítica e a aglomeração/agregação são também altamente dependentes das características da superfície. Ou seja, variações no tamanho, na forma ou ainda do ambiente onde os materiais se encontrem podem afetar as propriedades dos NMs, pois podem impactar sua área superficial (XIONG et al., 2011).

Assim, quando partículas de um NM são dispersas em um meio qualquer (outra fase) os átomos de sua superfície vão interagir com os componentes na nova fase de acordo com as características da superfície e afinidade dos diversos componentes

da fase dispersora. Isto justifica a variabilidade do comportamento de certos NMs observada quando se altera a composição do meio: o meio afeta os NMs assim como estes o afetam (XIONG et al., 2011).

À medida que um material diminui de tamanho e atinge a escala nanométrica os efeitos quânticos se acentuam, a energia de excitação dos elétrons aumenta (confinamento quântico) e estes efeitos começam a se refletir nas propriedades do NM. Um exemplo desse efeito facilmente perceptível acontece sobre suas propriedades óticas (JOUDEH; LINKE, 2022).

5.2.1 | Propriedades químicas – Reatividade

A reatividade de uma substância depende de sua morfologia, estrutura e composição. No caso dos NMs, estes se caracterizam por possuírem uma área de superfície extremamente grande quando comparados com os materiais convencionais e nestas condições a superfície adquire uma grande importância no estabelecimento de suas propriedades. Dependendo das condições externas, os NMs podem adquirir estruturas cristalinas diversas que têm propriedades diferentes. Por exemplo, têm-se as nanoestruturas de carbono ou os polimorfismos do dióxido de titânio (anatásio, rutilo e brookita); cada um deles com uma estrutura cristalina própria e com propriedades físicas e biológicas diferentes (TAY et al., 2014).

Como a energia de superfície dos NMs é elevada, eles são altamente reativos e tendem a diminuir esta energia por meio de reações com substâncias presentes no ambiente. Este comportamento afeta a estabilidade dos NMs, mas tem sido muito utilizado em catálise heterogênea. O fato de possuírem uma percentagem de átomos superficiais maior e um tamanho muito

menor que os materiais convencionais faz com que sua atividade catalítica seja muito superior. A presença de defeitos cristalográficos na superfície dos NMs afeta o arranjo dos átomos superficiais, afeta a energia de superfície e a reatividade. Em geral, a presença desses defeitos aumenta a reatividade do NM (ASHA; NARAIN, 2020).

5.2.2 | Propriedades óticas

Sabe-se que quando um material absorve luz seus elétrons são transferidos para níveis eletrônicos mais energéticos, produzindo o espectro de absorção. A permanência no estado excitado é, no entanto, curta e esta energia absorvida é emitida para que o material absorvente retorne a seu nível energético inicial. Quando esta emissão se dá sob a forma luminosa, tem-se o espectro de emissão. No caso dos NMs, as propriedades óticas dependem da morfologia e do ambiente dielétrico onde se encontrem (GARCIA, 2012; JOUDEH; LINKE, 2022; SANFELICE et al., 2022).

Em um material semiconductor sólido cristalino, os níveis de energia eletrônicos se agrupam formando bandas (de valência e de condução). A separação energética entre estas bandas aumenta com a diminuição do tamanho das partículas e, assim, a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a de condução também aumenta. Quando um elétron é excitado e, conseqüentemente, promovido para a banda de condução, ele cria uma vacância em sua posição anterior. Ao par elétron-vacância se denomina éxciton. A diminuição do tamanho das partículas do NM chega ao ponto de serem capazes de aprisionarem o éxciton em um espaço muito pequeno (confinamento quântico), o qual afeta a diferença energética entre as bandas. Isto pode ser

facilmente visualizado pela variação de cores de soluções de NMs de diferentes tamanhos (GARCIA, 2012; JOUDEH; LINKE, 2022; SANFELICE et al., 2022).

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre a superfície de um NM metálico menor que o comprimento de onda da luz incidente, os elétrons superficiais livres podem sofrer uma oscilação coletiva em relação ao núcleo, denominada plasmon. Como resultado desta oscilação coletiva tem-se um NM com a superfície polarizada (dipolo induzido) e uma absorção e um espalhamento da luz dando origem à ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR). A intensidade desse fenômeno depende diretamente do número de elétrons excitados, que depende do número de átomos superficiais e da constante dielétrica do meio. Este fenômeno é observado em NPs metálicas, principalmente com os metais nobres (Ag, Au e Pt) e em alguns materiais plasmônicos como nanocristais semicondutores, grafeno, óxidos metálicos, polímeros condutores, etc. (GARCIA, 2012; JOUDEH; LINKE, 2022; SANFELICE et al., 2022).

Este fenômeno tem propiciado uma série de aplicações na área biomédica, em tecnologias de conversão de energia fotovoltaica, em fotocatalise e na área de tecnologia da informação. Na área biomédica, por exemplo, a absorção da energia eletromagnética pelo NM produz elevação de sua temperatura, que tem sido usada em tratamentos hipertérmicos (tratamento de cânceres, como bactericida etc.), na fototerapia e na produção de bioimagem e diagnóstico (ISSA et al., 2013; NAVYA; DAIMA, 2016).

5.2.3 | Propriedades elétricas

Em relação às propriedades elétricas, os materiais podem ser classificados em condutores, semicondutores e isolantes.

A diferença energética entre as bandas de valência e de condução – que determina a facilidade de transferência eletrônica entre elas –, é que determina a categoria a qual o material pertence. Nos materiais condutores a energia necessária para excitação eletrônica é baixa e até mesmo a energia térmica é suficiente para causar transferências eletrônicas para a banda de condução.

Nos semicondutores a separação energética entre as duas bandas é um pouco maior, de alguns elétron-volts, e requer uma fonte de excitação mais potente. Nos isolantes esta energia é ainda bem maior, exigindo uma quantidade relativamente elevada de energia para a transferência eletrônica (ASHA; NARAIN, 2020).

Nos NMs, as propriedades elétricas (condutividade e resistividade) são diferentes daquelas dos materiais de tamanho convencional e também sofrem influência da mobilidade dos transportadores de carga, que é influenciada pela morfologia, pela presença de defeitos na rede cristalina e de impurezas, e pelo confinamento quântico. O confinamento quântico afeta a separação energética entre as bandas de valência e de condução e faz com que os níveis energéticos se distanciem, aumentando o requerimento de energia para se promover os elétrons para a banda de condução. Assim, alguns NMs que são condutores ou isolantes quando em escala convencional podem perder ou mesmo alterar estas propriedades quando em nanoescala. Por exemplo, elementos que são condutores em tamanho convencional passam a ter comportamento semicondutor quando em escala nanométrica. Em geral os NMs apresentam condutividade elétrica menor que os materiais convencionais (ASHA; NARAIN, 2020).

5.2.4 | Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas referem-se às características mecânicas de um material sob diferentes condições, ambientes e quando submetido a forças externas. Dentre as propriedades mecânicas sobressaem a dureza, a resistência e a plasticidade (JOUDEH; LINKE, 2022; WU et al., 2020).

Geralmente os NMs apresentam propriedades mecânicas únicas quando comparados aos materiais convencionais. Isto se deve à maior superfície e à redução de defeitos estruturais. Estas propriedades são importantes no caso de NMs poliméricos e de nanotubos (ASHA; NARAIN, 2020). Por exemplo, cerâmicas feitas com nano- Al_2O_3 apresentam maior resistência à flexão que as preparadas com a mesma substância em escala micro. O pó de FeAl composto de micropartículas maiores que $4 \mu\text{m}$, é quebradiço, enquanto este mesmo pó formado por NPs exibe uma boa combinação de resistência e ductilidade, bem como plasticidade aprimorada. Isto porque, na escala nano, as forças de superfície tornam-se um fator importante em seus comportamentos de adesão, contato e deformação (JOUDEH; LINKE, 2022).

Mesmo quando misturadas ao material convencional, os NMs podem promover melhoras nas propriedades mecânicas do composto. Assim, por exemplo, a mistura de 3% de nano- SiO_2 ao concreto melhorará sua resistência à torção e à compressão (WU et al., 2020).

5.2.5 | Propriedades magnéticas

O magnetismo, surge do momento dipolar magnético que tem sua origem a partir da rotação dos elétrons em torno de seu eixo (*spin*)

e do movimento orbital em torno do núcleo atômico. As propriedades magnéticas dos sólidos são devidas aos campos magnéticos criados pelo momento magnético dos elétrons e dependem da composição química das substâncias (JOUDEH; LINKE, 2022).

Em relação ao comportamento magnético, independente de seus tamanhos, os materiais podem ser classificados em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (ISSA et al., 2013).

No caso dos NMs duas características principais fazem com que suas propriedades magnéticas sejam diferentes daquelas observadas nos materiais convencionais: os efeitos devido ao tamanho nanométrico (confinamento quântico etc.) e os efeitos de superfície (quebra de simetria da estrutura cristalina na superfície, reatividade e alterações da superfície) (ISSA et al., 2013).

Vários materiais tornam-se magnéticos na forma de NPs como resultado de uma distribuição eletrônica desigual. Por exemplo, FeAl não é magnético quando em escala convencional mas sob a forma de NPs, torna-se magnético. Outros exemplos incluem Pd e Au (JOUDEH; LINKE, 2022).

Quando o tamanho dos materiais é reduzido a poucos nanômetros, os NMs passam a apresentar o comportamento superparamagnético, ou seja, são capazes de retornar rapidamente a um estado não magnetizado após a remoção do campo magnético externo. Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos maiores têm magnetismo remanescente depois que o campo magnético aplicado retorna a zero (histerese magnética) (ISSA et al., 2013).

5.2.6 | Propriedades térmicas

A transferência de calor nas NPs depende principalmente da condução de energia devido aos elétrons, bem como dos fônons (movimento vibracional elementar no qual uma rede de átomos ou moléculas oscila uniformemente em uma única frequência) e dos efeitos de espalhamento que acompanham ambos. Os principais componentes das propriedades térmicas de um material são a condutividade térmica, a potência termoelétrica, a capacidade térmica e a estabilidade térmica (JOUDEH; LINKE, 2022).

O tamanho da NP tem um impacto direto na sua condutividade elétrica e térmica, uma vez que, à medida que o tamanho da NP diminui, a razão da sua área superficial em relação ao seu volume aumenta hiperbolicamente. Uma vez que a condução de elétrons é uma das duas principais maneiras pelas quais o calor é transferido, a maior relação superfície-volume nas NPs fornece um maior número de elétrons para transferência de calor em comparação com materiais fora da nanoescala. Além disso, a condutividade térmica nas NPs também é promovida pela microconvecção, que resulta do movimento browniano das NPs (esse fenômeno só ocorre quando NPs sólidas são dispersas em um líquido, gerando um nanofluido) (JOUDEH; LINKE, 2022).

6 | IMPACTOS NA SAÚDE E NO AMBIENTE

6.1 | Impactos na Saúde

O homem está exposto a uma série de NMs desde a mais remota antiguidade. O contato frequente com NMs de origem natural ou mesmo incidental – como os minerais de argila, sílica, os óxidos de ferro e alumínio e partículas produzidas por processos tais como a combustão – fez com que durante todo processo evolutivo os organismos desenvolvessem mecanismos protetivos para sua sobrevivência quando expostos em condições naturais. No entanto, o advento da Nanotecnologia permitiu o desenvolvimento e, conseqüentemente, a introdução no ambiente de novos tipos de NMs: aqueles modificados pelo homem para atenderem a alguma finalidade específica (engenheirados ou manufaturados) (LABUDA et al., 2023).

A penetração dos NMs nos organismos ocorre através da absorção pela pele (absorção dérmica) e pelos tratos intestinal e respiratório (via ingestão e inalação). Uma vez internalizados, os NMs podem chegar à corrente sanguínea e serem transportados por todo corpo, podendo se acumular em alguns órgãos como, por exemplo, o fígado e o pulmão (BUZEA et al., 2007).

O homem está exposto ao contato com os NMs por meio do uso ou consumo (ingestão etc.) de produtos que os contenham, por manipulação destes materiais (principalmente os trabalhadores, pela exposição ocupacional), ou, ainda, pela contaminação ambiental (ver item **6.2 – Impactos no Ambiente**); entretanto, os efeitos adversos dos NMs ainda não são totalmente conhecidos.

Diferentemente dos materiais de maiores dimensões, a absorção de um NM e seus efeitos nos sistemas bióticos (especialmente

sobre o homem) e abióticos dependem de uma série de propriedades físico-químicas típicas de estruturas nanométricas, ou seja, que não são comuns às estruturas maiores (ver **Capítulo 5 – Características e Propriedades**). Estas propriedades influenciam todo comportamento dos NMs dentro dos organismos, desde sua mobilidade até suas interações com fluidos biológicos, órgãos e tecidos, e consolidam uma nova área de estudos dentro do campo da toxicologia, a Nanotoxicologia.

A Nanotoxicologia é um ramo da toxicologia que se caracteriza, principalmente, por sua multidisciplinaridade, uma exigência da complexidade dos fenômenos estudados, e se dedica a entender as perturbações na homeostase (equilíbrio) e seus efeitos, causados pela exposição aos NMs. De fato, o conhecimento das interações nano-bio extrapola a competência de uma só disciplina e exige a participação de equipes multidisciplinares que combinem a química, a física, a biologia molecular, a imunologia, a bioestatística, dentre outras. Para isto são utilizados novos conhecimentos no campo da toxicologia como, por exemplo, a biologia de sistemas e o emprego de tecnologias analíticas recentes, sofisticadas e analiticamente muito poderosas.

Ensaio de toxicidade *in vivo* (que utilizam organismos vivos) e *in vitro* (expressão latina que significa em vidro, onde o ensaio utiliza normalmente células, tecidos ou órgãos isolados) (ECHA, 2023) têm sido utilizados para avaliação da toxicidade dos NMs (ABNT, 2022). Os ensaios *in vitro* têm sido cada vez mais aplicados para evitar o uso desnecessário de animais nos experimentos, e ensaios *in silico* (realizados no computador ou via simulação de computador) também podem ser utilizados em modelos para previsões qualitativas (por exemplo, o potencial de estresse oxidativo) ou quantitativas (por exemplo, potência citotóxica) dos efeitos dos NMs (ABNT, 2022).

Sob o ponto de vista toxicológico, as ações dos NMs sobre os organismos estão relacionadas, principalmente, a dois fatores básicos: a liberação de seus constituintes matriciais no meio (por exemplo, a liberação de íons Ag^+ pelas AgNPs) e das suas interações com o meio (interações nano-bio) (WANG et al., 2019).

A citotoxicidade dos NMs está intimamente relacionada à toxicidade dos elementos químicos presentes em suas matrizes e a solubilidade e a ionização de seus elementos constituintes desempenham um papel significativo na toxicidade induzida pelos NMs. Por esta razão nanopartículas de ZnO possuem maior toxicidade que as de TiO_2 , que são menos solúveis (AUGUSTINE et al., 2020).

As propriedades antimicrobianas da prata e conseqüentemente das NPs de prata (AgNPs) já são conhecidas há bastante tempo. Esta propriedade, que se expressa mais fortemente nas NPs, faz com que estas sejam utilizadas contra bactérias, fungos ou mesmo vírus. Com base nesta constatação, adesivos para o tratamento de feridas e máscaras impregnadas com AgNPs (disponíveis durante a pandemia de COVID) têm sido amplamente comercializados. No entanto, quando introduzidas no meio ambiente, as AgNPs representam um risco para a biota e podem, através da cadeia alimentar, atingir o homem. No homem, embora poucos estudos tenham sido realizados, há indicações de acúmulo no fígado, pulmões, intestino e cérebro.

Quando um NM entra em contato com fluidos biológicos, como, por exemplo, o sangue, as macromoléculas presentes no meio são adsorvidas em sua superfície, formando um envoltório denominado coroa proteica. Estas coroas proteicas podem afetar o comportamento, a função e o destino do NM dentro do

organismo. São elas que influenciam o tempo de permanência, a biodistribuição, a facilidade de atingirem seus órgãos-alvo e a absorção celular (consequentemente a citotoxicidade) dos NMs. A importância das coroas proteicas no comportamento biológico de um NM é tão grande que alguns autores as consideram como as determinantes de sua identidade biológica.

Esta formação, por exemplo, é um dos problemas a ser considerado quando são utilizados dados obtidos de ensaios *in vitro* para antever o comportamento *in vivo* dos NMs. A formação destas coroas depende principalmente do tamanho, da forma e das propriedades superficiais dos NMs e das propriedades químicas das proteínas. As coroas têm natureza complexa e dinâmica e contêm proteínas fortemente adsorvidas, assim como outras fracamente adsorvidas e passíveis de troca. De fato são as coroas proteicas que definirão as interações dos NMs com as células, podendo, inclusive, impedir ou dificultar a liberação de um fármaco contido em um NM engenheirado.

Os NMs são eliminados pelo fígado, baço e rins. No entanto, aqueles absorvidos pelas células e não degradados pelo sistema endossomal/lisossomal, podem induzir a formação de radicais livres e o consequente estresse oxidativo, levando à disfunção mitocondrial, lesão e mesmo a morte celular (JAIN et al., 2017; LI et al., 2021; MAHMOUDI, 2016).

Estudos mostram que várias NPs, como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de cério (CeO_2) e NP de prata, podem se depositar na superfície celular ou mesmo dentro de organelas intracelulares e desencadear estresse oxidativo, resultando em dano à célula (BUZEA et al., 2007).

Alguns NMs demonstraram induzir danos genéticos e mutações no DNA nas células, levando a um potencial aumento do risco de

câncer. A exposição a alguns NMs pode provocar alterações estruturais nos cromossomos (aberrações cromossômicas) que podem interromper o funcionamento normal das células e contribuir para a disfunção celular ou o desenvolvimento de doenças genéticas. Certas NPs metálicas, como óxidos de zinco e NM à base de carbono demonstraram efeitos genotóxicos em estudos de laboratório (SHUKLA et al., 2021).

Os efeitos dos NMs sobre o sistema imunológico incluem alterações das respostas imunes e eventual disfunção imunológica com reflexo sobre o desenvolvimento de doenças autoimunes, reações de hipersensibilidade com desencadeamento ou exacerbação de respostas autoimunes e vigilância imunológica prejudicada e desregulada (ALSALEH; BROWN, 2020).

Convém destacar uma vez mais que nem todos os NMs apresentam o mesmo nível de risco e potenciais efeitos na saúde; os quais são dependentes dos vários fatores e propriedades, conforme citado.

Embora haja um crescente aumento nas pesquisas sobre os efeitos de curto prazo da exposição aos NMs, há necessidade de mais estudos investigando os efeitos de longo prazo na saúde humana. Estudos realizados por longos períodos podem fornecer informações valiosas sobre os efeitos crônicos da exposição aos NMs, incluindo o desenvolvimento de doenças como câncer e doenças neurodegenerativas. A compreensão das implicações em longo prazo da exposição aos NMs é crucial para avaliar a sua segurança e os seus potenciais riscos para a saúde humana.

Entretanto, deve-se ressaltar que algumas lacunas ainda persistem para o esclarecimento de várias questões relacionadas ao impacto dos NMs na saúde humana, envolvendo, inclusive, a necessidade de desenvolvimento e padronização de métodos de avaliação de toxicidade para NMs e de instrumentos reguladores.

6.2 | Impactos no Ambiente

As mesmas características que tornam as NPs interessantes, do ponto de vista de aplicação tecnológica, podem ser indesejáveis quando estas são liberadas no ambiente. Por exemplo, o tamanho reduzido facilita sua difusão e transporte na atmosfera, em águas e em solos, e dificulta sua remoção por técnicas usuais de filtração. Pode facilitar, também, a entrada e o acúmulo de NPs em células vivas e ocasionar, de forma cumulativa, danos aos componentes da cadeia alimentar.

O destino e a distribuição no ambiente dos NMs dependem de muitos fatores. Um destes fatores é a via de liberação por meio da qual o NM entra inicialmente no ambiente (p. ex. em biosólidos de Estações de Tratamento de Efluentes aplicados ao solo; pelo lançamento na água de efluentes líquidos ou pela degradação de produtos de consumo). Após a liberação, a mobilidade do NM depende de características do meio (p. ex. pH e matéria orgânica) e do próprio NM (p. ex. forma, morfologia e composição do NM que possa ter afinidade com a matéria orgânica natural). Os potenciais de degradação e transformação dos NMs também serão diferentes, envolvendo processos físicos e químicos e são influenciados pela sua composição. Por exemplo, NMs à base de carbono podem ser mineralizados em dióxido de carbono por vias bióticas (biodegradação) ou abióticas, enquanto NMs inorgânicos podem ser transformados por meio da dissolução em seus íons característicos, processos de oxidação e reações químicas, que alteram sua composição (ABNT, 2022; BATLEY et al., 2013).

A dissolução de NPs pode liberar componentes potencialmente tóxicos para o ambiente. A agregação com outras NPs (homoagregação) ou com colóides orgânicos e minerais (heteroagregação) mudará seu destino e potencial toxicidade no

ambiente. A matéria orgânica natural solúvel pode interagir com as NPs para mudar a sua carga de superfície e mobilidade, afetando as interações das NPs com a biota (BATLEY et al., 2013).

Ainda persistem muitas dúvidas com relação ao comportamento das NPs lançadas no ar, água, solo, sedimento e seus possíveis impactos negativos na biota. Infelizmente, a biota não está totalmente adaptada para interagir de maneira segura e sem consequências com grande parte deste novo tipo de material, especialmente sob as condições de quantidade produzida, uso e descarte atualmente observadas. A grande variabilidade das modificações que têm sido promovidas pelo homem nos NMs têm dificultado grandemente o estudo de seus possíveis efeitos adversos – ou seja, alterações genéticas, bioquímicas, morfológicas ou fisiológicas, sobre os organismos, quer em casos de exposição aguda quer em casos de exposição crônica.

Para uma avaliação de risco realística é importante não apenas ter informação sobre a quantidade de produção de NMs, mas também a distribuição dessas quantidades nas diferentes categorias de produtos, principalmente devido a grande variedade do potencial de liberação. Por exemplo, a maior parte de nano-TiO₂ e nano-ZnO estão em produtos cosméticos. Por isso, durante seu uso, estes NMs são lançados na água ou efluente e essa informação é importante para a avaliação da exposição. Para a nano-Ag existem muitos usos relatados, mas a maioria envolve algum contato com a água (p. ex. sua utilização em tintas, materiais têxteis e cosméticos) (PICCINO et al., 2012).

A avaliação da toxicidade com diferentes organismos indica diversos efeitos adversos causados por várias NPs metálicas (p. ex. Au, Ag, Cu etc.) e óxidos metálicos (TiO₂, ZnO, CeO₂,

Fe_3O_4 , CuO , SiO_2), como: bioacumulação, redução no crescimento e reprodução dos organismos-teste, redução da biomassa microbiana, alteração na atividade da comunidade microbiana, sistema digestório afetado etc. (BOROS; OSTAFE, 2020; BOUR et al., 2015).

Para NMs à base de carbono (CNT, fulerenos e grafeno) já foram observados efeitos como inibição do crescimento em algas e plantas, bioacumulação em mexilhões, redução da taxa de reprodução em microcrustáceos, modificação da composição da comunidade microbiana etc. (BOROS; OSTAFE, 2020; BOUR et al., 2015).

Segundo Boros e Ostafe (2020) os efeitos ecotoxicológicos dos NMs são complexos e englobam alterações no comportamento (p. ex. alteração no padrão de alimentação etc.), morfológicas (p. ex. inibição do crescimento etc.), celulares (p. ex. citotoxicidade), moleculares (p. ex. aumento na produção de enzimas) e genéticos (p. ex. danos no DNA).

7 | DESAFIOS PARA A SUSTENTABILIDADE

A Nanotecnologia permite a produção de NMs engenheirados e produtos contendo NMs (*nano enabled products*) com propriedades excepcionais, como baixo peso, alta durabilidade, alta resistência mecânica ou alta condutividade elétrica. Essas propriedades são úteis, por exemplo, para novas células solares, sistemas de armazenamento de baterias, sensores inteligentes ou dispositivos eletrônicos inteligentes, que também desempenham um papel no desenvolvimento de controles tecnológicos para mitigar as mudanças climáticas em direção a uma sociedade neutra em carbono até 2050.

Entretanto, por outro lado, a liberação não intencional de NMs engenheirados durante o ciclo de vida dos produtos pode ocasionar riscos ambientais, uma vez que as NPs liberadas e seus componentes iônicos (p. ex. AgNPs ou íons de prata dissolvidos/lixiviados) podem provocar efeitos tóxicos.

A Nanotecnologia permite, assim, grandes oportunidades mas, também, pode conduzir a riscos para a saúde humana e para o ambiente. Portanto, os desenvolvedores e fabricantes de NMs devem aplicar o chamado princípio “*Safe- and Sustainable-by-Design*” (SSbD) (GOTTARDO et al., 2021). Esta abordagem inovadora visa desenvolver nanoproductos sustentáveis, considerando e avaliando possíveis impactos em aspectos ecológicos, sociais e econômicos (três pilares da sustentabilidade) ao longo de todo o ciclo de vida do produto (da mineração à fabricação, uso e reciclagem/descarte). O princípio SSbD visa, assim, desenvolver nanoproductos com o menor impacto ambiental possível, ou seja materiais e processos que respeitam o ambiente – e que são eficientes em termos de recursos e de custos – são utilizados para produzir nanoproductos sustentáveis. A produção e aplicação

desses nanoprodutos, por sua vez, cria novos empregos e, assim, contribui para os "Objetivos de Desenvolvimento Sustentável" (ODS) das Nações Unidas (UN, 2023).

7.1 | Nanomateriais e Mineração

A mineração e o refino de metais em nanoescala (ultrafinos) e óxidos metálicos atualmente desempenham um papel menor no ciclo global de elementos antropogênicos. Uma ferramenta para verificar a avaliação do ciclo antropogênico é a Análise de Fluxo de Materiais (AFM) – em inglês *Material Flow Analysis* (MFA) –, na qual limites definidos do sistema e um balanço de massa de todos os fluxos de substâncias permitem elucidar ciclos antropogênicos de muitos elementos (JANKOVIĆ; PLATA, 2019). Uma AFM mostra que a nano-sílica tem a maior fração da produção total da mina em 25%, seguida pela nano-Ag em 2%. Outros nanoelementos, como ouro, bismuto, cério, cobre, ferro, nióbio, antimônio, selênio, titânio, zircônio, alumínio, cobalto, manganês ou zinco, têm uma parcela muito pequena do minério total extraído (<1%). No entanto, os relatórios de mercado preveem um crescimento anual na produção de NMs engenheirados de até 58% – o crescimento mais rápido é previsto para semicondutores *quantum dots* – para o período 2015-2025; que, por sua vez, sugere um aumento da demanda futura por nanominerais (JANKOVIĆ; PLATA, 2019).

No caso do setor mineral, um dos grandes desafios é a possível recuperação de NMs que consistem em minerais estratégicos, críticos ou de alto valor, como Ag, Au, Li, Ni, Mo, Co, Ti, V e Elementos das Terras-Raras (ETRs), amplamente utilizados em diversos produtos de consumo e, portanto, encontrados dispersos em diferentes (e misturados) fluxos de resíduos (ECHA, 2021).

A indústria da construção também chama a atenção, pois em muitos materiais utilizados nesse setor – como cimento, tintas e materiais de isolamento –, já foram identificados NMs. Por exemplo, nano-TiO₂, -Al₂O₃, -SiO₂ e negro de fumo (*carbon black*) são usados como aditivos para marcações de estradas (SUZUKI et al., 2018), ou nano-SiO₂, -Al₂O₃, -Fe₂O₃, -ZrO₂ ou CNTs são usados como aditivos em concreto para melhorar a resistência mecânica (EU, 2018). Neckel et al. (2022) também identificaram NPs em amostras de cimento no Brasil onde cinzas de carvão foram adicionalmente incorporadas para melhorar as propriedades do concreto.

De acordo com os dados de 2020 do Escritório de Estatística da União Europeia (Eurostat), a segunda maior fração de resíduos produzidos na Europa provém das indústrias de mineração e extração; no entanto, há poucas publicações a respeito da presença de NMs nos resíduos deste setor (ECHA, 2021). Deve ser dada especial atenção aos produtos provenientes do setor mineral que podem ser utilizados na agricultura, como o fosfogesso e o pó de rocha, devido à possível presença de NPs, uma vez que o seu comportamento ambiental e o seu destino nos sistemas agrícolas ainda não são bem conhecidos.

O fosfogesso tem sido aplicado como fonte de cálcio, como condicionador de solos, como fertilizante para o crescimento de plantas (fonte de nutrientes) etc. (SILVA et al., 2022). No entanto, deve-se ressaltar que NPs, tanto na matéria-prima como nos resíduos resultantes da utilização de rochas fosfáticas, foram identificadas por Silva et al. (2022).

Da mesma forma, Dalmora et al. (2016a; 2016b) identificaram NPs em pós de rochas basálticas que podem ser aplicados na agricultura; no entanto, mais estudos precisam ser realizados para

prevenir possíveis riscos à saúde humana, incluindo a exposição dos trabalhadores envolvidos no processo de extração mineral e seus possíveis efeitos adversos no meio ambiente, especialmente no caso de uso agrícola.

7.2 | Nanomateriais Utilizados para Remediação de Áreas Contaminadas e Tratamento de Águas Residuais

Devido à grande área superficial e à especificidade, os NMs apresentam uma elevada reatividade e, portanto, podem ser úteis para a remediação ambiental. Alguns NMs têm propriedades de superfície ajustáveis, por exemplo, utilizando ligantes poliméricos e seus grupos funcionais, para melhorar sua estabilidade coloidal, que desempenham um papel importante no transporte, comportamento e destino dos NMs no ambiente (PART et al., 2020). Além disso, é possível modificar outras propriedades físico-químicas, como o tamanho, a forma ou a composição química, o que permite melhorar a seletividade e a eficiência na captura de um tipo específico de poluente (DEL PRADO-AUDELO et al., 2021).

Em relação à remediação de solos contaminados, os NMs na forma de NPs, fibras, tubos etc., são adsorventes e catalisadores eficientes para remediar áreas de instalações industriais ou minas abandonadas que estão poluídas com metais pesados (p. ex. arsênio, cromo, cádmio etc.) ou poluentes orgânicos (DEL PRADO-AUDELO et al., 2021). Por exemplo, o ferro zero-valente em nanoescala (nFeZ) é eficaz na remediação de áreas contaminadas com tricloroetano, diclorodifeniltricloroetano (DDT), cromo (VI), nitrato, chumbo ou cádmio. Os NMs à base de carbono, como o fulereno (C₆₀), os CNTs ou as NPs de carvão ativado também são úteis para a descontaminação dos solos

devido às suas excelentes propriedades de sorção de, por exemplo, metais pesados dissolvidos na zona saturada de áreas contaminadas (DEL PRADO-AUDELO et al., 2021).

Os NMs poliméricos, como a quitosana, o alginato ou os nanocompósitos, bem como a nanoargila, a zeólita, o *biochar* (i.e., carvão vegetal para uso agrícola) ou o carvão ativado, também promovem a nanobiorremediação e a imobilização de poluentes no solo (MUKHOPADHYAY et al., 2021). Para a nanobiorremediação, podem ser utilizados adsorventes em nanoescala para aumentar a absorção de metais pesados pelas plantas ou degradar poluentes bromados por meio da debrominação redutora e subsequente oxidação biológica (VÁZQUEZ-NÚÑEZ et al., 2020). A utilização de plantas na biossíntese adicional por meio da redução de NPs ou da biomineralização representam alternativas para a síntese de, por exemplo, NPs de prata ou ouro (ROY et al., 2021). Além disso, a eliminação ou compostagem de plantas utilizadas na nanobiorremediação deve ser realizada de forma adequada, pela necessidade de pesquisas adicionais com a visão de uma economia circular funcional (i.e., reciclagem em circuito fechado).

Devido à sua elevada reatividade e propriedades adsorventes ou catalíticas, os NMs também são úteis no tratamento de águas residuais, por meio da remoção de poluentes. Por exemplo, o ferro zero-valente em nanoescala reduz o cromo (IV) a cromo (III), menos tóxico, formando FeCr_2O_4 , enquanto os CNTs adsorvem eficazmente, por exemplo, íons de chumbo dissolvidos. Nano-Ag ou -ZnO também podem ser utilizados na desinfecção devido às suas propriedades antibacterianas. Os óxidos metálicos como o nano- TiO_2 , -CuO, - SiO_2 ou Fe_2O_3 podem ser utilizados para remover poluentes dissolvidos devido às suas elevadas capacidades de adsorção. Nanotubos de Carbono, grafeno ou

grafeno reduzido (óxido) têm excelentes capacidades de sorção ou propriedades de degradação eletroquímica para remover poluentes emergentes, tais como substâncias per- e polifluoroalquiladas (PFAS) (DUINSLAEGER; RADJENOVIC, 2022; MUKHOPADHYAY et al., 2021).

7.3 | Abordagens Metodológicas para Avaliação da Sustentabilidade

A sustentabilidade baseia-se essencialmente nestes três pilares: uma sociedade igualitária e bem educada, uma economia eficiente e justa, e um ambiente limpo, biodiverso e bem protegido. A sustentabilidade social, econômica e ambiental também se reflete nos ODS para enfrentar os complexos desafios existentes e as incertezas e riscos emergentes no planeta Terra. No caso específico das Nanotecnologias é importante avaliar a sustentabilidade dos processos e produtos nanotecnológicos para garantir a sua eficiência e segurança ambiental. Em uma economia circular funcional, segura e próspera, deve ter sido considerado todo o Ciclo de Vida do produto, desde a extração ao beneficiamento e produção, até a reciclagem e disposição final segura de resíduos não recicláveis ou nanoproductos.

A maior conscientização sobre a importância da proteção ambiental e dos possíveis impactos associados aos produtos tem aumentado o interesse no desenvolvimento de métodos para melhor compreender e abordar esses impactos. Uma das técnicas que vem sendo desenvolvida para este fim é a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) (LCA, *Life Cycle Assessment*). A ACV aborda os aspectos ambientais e os potenciais impactos ambientais (p. ex. a utilização de recursos naturais e as consequências ambientais das emissões) ao longo do ciclo de vida de um produto, desde a

extração da matéria-prima até a produção, utilização, tratamento, reciclagem e disposição final (ISO, 2006). A ACV também pode ser utilizada para quantificar os benefícios ecológicos ou os impactos ambientais dos nanoproductos ao longo de todo o seu ciclo de vida.

7.4 | Desafios para a Nanotecnologia Segura e Sustentável

As tecnologias facilitadoras emergentes, como a Nanotecnologia, que permitem a produção de NMs e outros materiais avançados, podem constituir simultaneamente um risco ambiental e uma oportunidade promissora para resolver problemas ambientais de uma forma sustentável. Com base na Nanotecnologia verde e sustentável torna-se essencial efetuar, em uma primeira etapa, uma Avaliação de Risco dos NMs produzidos – na qual as substâncias fabricadas ou naturais são testadas com relação às suas propriedades de risco e toxicidade, e uma Avaliação da Exposição. Para a avaliação dos riscos, pode-se seguir o "*Testing Programme of Manufactured Nanomaterials*" da *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD, 2023).

A Avaliação da Exposição também é muito importante, por exemplo, quando os trabalhadores são expostos a partículas ultrafinas (entre 1 nm – 100 nm; PM0.1) que podem ser geradas por perfuração, detonação, peneiramento ou outras atividades da mineração. Em geral, a potencial liberação de NMs nos solos, nas águas ou no ar deve ser considerada e avaliada, uma vez que, por exemplo, muitos óxidos nanometálicos podem provocar efeitos adversos na biota, dependendo do tamanho das partículas, da forma, da composição química e das propriedades da superfície específica (ADEEL et al., 2021). Em uma última etapa, a avaliação

da sustentabilidade utilizando a ACV, a ACV social e a ACCV (Avaliação do Custo do Ciclo de Vida), conforme citado no item **7.3**, deve ser realizada a fim de avaliar quantitativamente a eficiência das inovações “verdes” e sustentáveis. Deve-se destacar que estas tarefas são muito demoradas e dispendiosas.

Em resumo, é muito desafiador, do ponto de vista metodológico, avaliar quantitativamente os riscos potenciais e a sustentabilidade dos nanoprodutos ou dos nanominerais em particular, uma vez que são necessários muitos conhecimentos especializados e ainda existem lacunas de dados sobre a toxicidade nanoespecífica e os impactos ambientais de um NM que podem ser causados ao longo do seu ciclo de vida. Até o momento, existem lacunas de conhecimento particularmente grandes relativas aos efeitos da toxicidade em longo prazo e aos dados relevantes para a ACV. Isto é especialmente importante para a etapa de fim de vida (*end of life*), para a qual são necessárias mais pesquisas sobre a reciclabilidade e a destinação segura de resíduos contendo NMs, os chamados nanoresíduos (PART et al., 2018). Portanto, são necessários estudos futuros com foco no manuseio, tratamento e disposição adequados de nanoresíduos sólidos e líquidos e, em um futuro próximo, poderá também ser necessário adaptar as leis e regulamentos ambientais atuais relativos aos resíduos sólidos e às águas residuais.

Um grande desafio reside, também, no controle dos riscos associados aos NMs já em utilização, uma vez que os métodos de avaliação dos riscos utilizados para substâncias químicas convencionais exigirão uma adaptação para os NMs. O tamanho é uma métrica importante para as definições utilizadas pela maioria dos organismos reguladores, embora o intervalo de tamanho e a forma como é medido (i.e., concentração de massa *versus* número)

variem consideravelmente. A medição da concentração numérica é particularmente problemática, uma vez que os métodos adequados ainda não estão amplamente disponíveis (LABUDA et al., 2023).

Assim, a Nanoanalítica é uma área com enormes desafios a serem superados, devido à grande dinâmica e variedade de NMs que são produzidos todos os dias (LABUDA et al., 2023). Este desafio analítico recai tanto sobre a caracterização de nanoprodutos compostos por apenas um NM, como para materiais híbridos, nanopoluentes e matrizes ambientais contaminadas, devido à sua grande variedade, composição, complexidade e muitas vezes baixa concentração dos NMs a serem analisados.

8 | DESENVOLVIMENTO DOS INSTRUMENTOS NORMATIVOS E REGULADORES

Apesar da grande quantidade de produtos com base nanotecnológica atualmente em uso, os instrumentos normativos e legais para o controle dos possíveis riscos associados à produção, utilização e descarte destes produtos ainda estão sendo debatidos e elaborados, com várias dúvidas a serem esclarecidas e lacunas a serem preenchidas.

A Comissão de Estudo Especial em Nanotecnologia criada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) em 2007 (ABNT/CEE – 89) vem acompanhando os trabalhos realizados pelo Comitê Técnico da *International Organization for Standardization* (ISO/TC 229: *Nanotechnologies*) e traduzindo vários documentos já disponíveis, abordando temas nas áreas de avaliação de riscos de NMs; grafeno; métodos de triagem da toxicidade para NMs etc. A ABNT/CEE – 89 é formada por membros de empresas, universidades, instituições de pesquisa etc., representando os vários setores da sociedade.

Além das publicações da ISO – que incluem normas, relatórios técnicos e especificações técnicas – que estão sendo traduzidas no Brasil, deve-se destacar, também, em âmbito internacional, a atuação de diversas organizações como OECD, ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e CEN (*European Committee for Standardization*) na elaboração de métodos normalizados. Estes métodos são importantes para garantir o controle de qualidade e permitir a comparabilidade interlaboratorial, para fins ambientais e de saúde e segurança no trabalho, bem como para as especificações dos materiais utilizados em produtos comerciais (LABUDA et al., 2023).

Segundo Ledesma (2010), no contexto do desenvolvimento responsável e sustentável da Nanotecnologia no Brasil, um dos grandes desafios no país é ampliar o acesso das empresas e demais partes interessadas à infraestrutura metrológica e de normalização existente (e a ser desenvolvida), além do estabelecimento de um marco regulatório consistente para essa área. Desde 2019 tramita no Senado Federal um Projeto de Lei que cria o Marco Legal da Nanotecnologia e estabelece incentivos ao desenvolvimento científico, pesquisa, capacitação e inovação no âmbito da nanotecnologia (PL 880/2019).

De maneira a propiciar a segurança jurídica necessária para estimular a confiança de investidores e consumidores, é importante que se estabeleçam os critérios para garantir a qualidade e a segurança dos NMs e nanoproductos e os procedimentos necessários para sua certificação, de maneira que o setor produtivo e os investidores tenham referência das normas que devem seguir (BRASIL, 2023).

Na área médica, a RDC Nº 751/2022 da ANVISA, que dispõe sobre a classificação de risco, os regimes de notificação e de registro, e os requisitos de rotulagem e instruções de uso de dispositivos médicos, classifica todos os dispositivos que incorporam NMs ou consistem em NMs de acordo com o potencial de exposição interna (BRASIL, 2022).

Existem vários instrumentos de controle da União Europeia bem estabelecidos no que diz respeito, por exemplo, à utilização de NMs em produtos de consumo, alimentos, cosméticos e dispositivos médicos e pode-se citar outras ações, como por exemplo na Dinamarca, onde há um guia para inventário de nanoproductos; na Bélgica, onde o registro de NMs é obrigatório; e na Holanda, onde há um guia para avaliação dos riscos à saúde e ao ambiente de NPs do Instituto Nacional de Saúde Pública e Ambiente (LABUDA et al., 2023).

9 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Nanociência e a Nanotecnologia vêm se desenvolvendo com grande rapidez por todo o mundo, e o Brasil tem procurado acompanhar essa tendência mundial.

Apesar de serem incontestáveis os benefícios de seu desenvolvimento e de todo o horizonte de perspectivas futuras que podem ser usadas para a melhoria de diversas atividades em vários setores da sociedade – incluindo o setor mineral –, ainda são grandes os desafios e a necessidade de difusão do conhecimento de todos os avanços e incertezas relacionados aos produtos e processos nanotecnológicos.

O desenvolvimento de estudos referentes à síntese e à aplicação destes novos materiais são muito mais extensos e rápidos do que os que se preocupam com os possíveis efeitos adversos, gerando um grande descompasso nas pesquisas entre estas duas vertentes e a permanência de muitas dúvidas e questionamentos.

Desse modo, espera-se que o setor mineral possa participar ativamente tanto do desenvolvimento de novos materiais e no interesse em pesquisas, como dos desafios relacionados às questões de saúde, segurança, e proteção ambiental, além de estar envolvido na aplicação dos mecanismos para o uso da Nanotecnologia com base na qualidade, sustentabilidade e governança.

AGRADECIMENTOS

Cristina Sisino agradece ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo fomento da bolsa PCI-DA do MCTI no CETEM.

Josino Moreira agradece ao CNPq e à FAPERJ (Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEEL, M.; SHAKOOR, N.; SHAFIQ, M.; PAVLICEK, A.; PART, F.; ZAFIU, C.; RAZA, A.; AHMAD, M.A.; JILANI, G.; WHITE, J.C.; EHMOSEER, E.-K.; LYNCH, I.; MING, X.; RUI, Y. A critical review of the environmental impacts of manufactured nano-objects on earthworm species. **Environmental Pollution**, v. 290, 118041, 2021.

AKHTAR, K.; KHAN, S.A.; KHAN, S.B.; ASIRI, A.M. Scanning Electron Microscopy: principles and applications in nanomaterials characterization. In: Sharma, S.K. (Ed.), *Handbook of Materials Characterization*, Springer Int. Pub., 2018.

ALSALEH, N.B.; BROWN, J.M. Engineered nanomaterials and type I allergic hypersensitivity reactions. **Frontiers in Immunology**, v. 11, 222, p. 1-14, 2020.

ASHA, A.B.; NARAIN, R. Nanomaterials properties. In: **Polymer science and nanotechnology: fundamentals and applications** (Ravin Narain, ed.). Amsterdã: Elsevier Inc., p. 343-359, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT ISO/TR 16197/2022**: Nanotecnologia: compilação e descrição de métodos de triagem da toxicidade para nanomateriais manufaturados. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

AUGUSTINE, R.; HASAN, A.; PRIMAVERA, R.; WILSON, R.J.; THAKOR, A.S.; KEVADIYA, B.D. Cellular uptake and retention of nanoparticles: Insights on particle properties and interaction with cellular components. **Materials Today Communications**, v. 25, 101692, 2020.

BATLEY, G.E.; KIRBY, J.; MCLAUGHLIN, M.J. Fate and risk of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 3, p. 854-862, 2013.

BAYDA, S.; ADEEL, M.; TUCCINARDI, T.; CORDANI, M.; RIZZOLIO, F. The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical-physical applications to nanomedicine. **Molecules**, 25,122, 2020.

BELLUCCI, F.; VASQUEZ, H.; CONTI, J. Panorama Tecnológico. Grafeno. Contexto Brasileiro e sua Demanda por Financiamento. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: http://www.finep.gov.br/images/noticias/2021/Grafeno_setorial_2021.pdf. Acesso em: 10 abr. 2023.

BOROS, B.V.; OSTAFE, V. Evaluation of ecotoxicology assessment methods of nanomaterials and their effects. **Nanomaterials (Basel)**, 10(4), 610, 2020.

BOUR, A.; MOUCHET, F.; SILVESTRE, J.; GAUTHIER, L.; PINELLI, E. Environmentally relevant approaches to assess nanoparticles ecotoxicity: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 764-777, 2015.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Coordenação-Geral de Micro e Nanotecnologia. **Nanotecnologia: Investimentos, Resultados e Demandas**. 2006. Disponível em: <https://silo.tips/download/nanotecnologia-investimentos-resultados-e-demandas>. Acesso em: 05 abr. 2023.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Nanotecnologia**. Disponível em: https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/tecnologia/tecnologias_convergentes/paginas/nanotecnologia/NANOTEKNOLOGIA.html. Acesso em: 05 abr. 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução de Diretoria Colegiada. **RDC Nº 751**, de 15 de setembro de 2022. Dispõe sobre a classificação de risco, os regimes de notificação e de registro, e os requisitos de rotulagem e instruções de uso de dispositivos médicos. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/5672055/RDC_751_2022_.pdf/37b2d641-82ec-4e64-bb07-4fc871936735. Acesso em: 07 jun. 2023.

BRESCH, H.; HODOROABA, V.-D.; SCHMIDT, A.; RASMUSSEN, K.; RAUSCHER, H. Counting small particles in electron microscopy images: proposal for rules and their application in practice. **Nanomaterials**, 12, 2238, 2022.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the America Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUZEA, C.; PACHECO, I.I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, p. 17-71, 2007.

DALMORA, A.C.; RAMOS, C.G.; OLIVEIRA, M.L.S.; TEIXEIRA, E.C.; KAUTZMANN, R.M.; TAFFAREL, S.R.; BRUM, I.A.S.; SILVA, L.F.O. Chemical characterization, nano-particle mineralogy and particle size distribution of basalt dust wastes. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 560-565, 2016a.

DALMORA, A.C.; RAMOS, C.G.; OLIVEIRA, M.L.S.; TEIXEIRA, E.C.; KAUTZMANN, R.M.; TAFFAREL, S.R.; BRUM, I.A.S.; SILVA, L.F.O. Nanoparticulate mineral matter from basalt dust wastes. **Chemosphere**, v. 144, p. 2013-2017, 2016b.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEL PRADO-AUDELO, M.L.; GARCÍA Kerdan, I.; ESCUTIA-GUADARRAMA, L.; REYNA-GONZÁLEZ, J.M.; MAGAÑA, J.J.; LEYVA-GÓMEZ, G. Nanoremediation: nanomaterials and nanotechnologies for environmental cleanup. **Frontiers in Environmental Sciences**, v. 9, 2021.

DUINSLAEGER, N.; RADJENOVIC, J. Electrochemical degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) using low-cost graphene sponge electrodes. **Water Research**, v. 213, 118148, 2022.

ENGELMANN, W.; LEAL, D.W.S. A sociedade nanotecnológica e novos desafios do direito ambiental: entre a sustentabilidade e a economia circular para gestão do (nano) risco. **Revista da AJURIS**, v. 47, p. 283-314, 2020.

EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **Métodos *in vitro***. Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/support/registration/how-to-avoid-unnecessary-testing-on-animals/in-vitro-methods>. Acesso em: 26 jun. 2023.

EUROPEAN CHEMICAL AGENCY. **Study on the product lifecycles, waste recycling and the circular economy for nanomaterials**. 2021. Disponível em: https://euon.echa.europa.eu/documents/2435000/3268576/nano_lifecycles_euon_en.pdf/107f2bd6-8967-5466-8f48-5610d9120bbe?t=1636969415023. Acesso em: 20 jun. 2023.

GARCIA, M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, 389501, 2012.

GEISSLER, F.; MARTÍNEZ-CABANAS, M.; LODEIRO, P.; ACHTERBERG, E.P. Optimization of hyphenated asymmetric flow field-flow fractionation for the analysis of silver nanoparticles in aqueous solutions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 413, p. 6889-6904, 2021.

GIDDINGS, J.C. A new separation concept based on a coupling of concentration and flow nonuniformities. **Separation Science**, v. 1, p. 123-125, 1966.

GOTTARDO, S.; MECH, A.; DRBOHLAVOVA, J.; MALYSKA, A.; BOWADT, S.; RIEGO SINTES, J.; RAUSCHER, H. Towards safe and sustainable innovation in nanotechnology: state-of-play for smart nanomaterials. **NanoImpact**, v. 21, 100297, 2021.

GUBALA, V.; JOHNSTON, L.J.; KRUG, H.F.; MOORE, C.J.; OBER, C.K.; SCHWENK, M.; VERT, M. Engineered nanomaterials and human health: Part 2. Applications and nanotoxicology (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 90, p. 1325-1356, 2018.

HANSEN, S.F.; HANSEN, O.F.H.; NIELSEN, M.B. Advances and challenges towards consumerization of nanomaterials. **Nature Nanotechnology**, v. 15, p. 964-965, 2020.

HASSELLOV, M.; READMAN, J.W.; RANVILLE, J.F.; TIEDE, K. Nanoparticles analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineering nanoparticles. **Ecotoxicology**, 17, p. 344-361, 2008.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework**. ISO 14040. Geneva: ISO, 2006.

ISSA, B.; OBAIDAT, I.M.; ALBISS, B.A.; HAIK, Y. Nanomagnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, p. 21266-21305, 2013.

JAIN, P.; PAWAR, R.S.; PANDEY, R.S.; MADAN, J.; PAWAR, S.; LAKSHMI, P.K.; SUDHEESH, M.S. In-vitro in-vivo correlation (IVIVC) in nanomedicine: is protein corona the missing link? **Biotechnology Advances**, v. 35, p. 889-904, 2017.

JANKOVIĆ, N.Z.; PLATA, D.L. Engineered nanomaterials in the context of global element cycles. **Environmental Science Nano**, v. 6, p. 2697-2711, 2019.

JOUDEH, N.; LINKE, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization and applications: a comprehensive review for biologists. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 20, 262, p. 1-29, 2022.

JOSHI, R.; SHRIVASTAVA, M.; KHANDELWAL, A.; SINGH, S.D. Characterization of nanomaterials using different techniques. In: Rakshit, A. et al (Eds.), *Soil analysis: recent trends and applications*. Springer Nature Singapore, p. 187-198, 2020.

KASZUBA, M.; CORBETT, J.; WATSON, F.M.; JONES, A. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science**, 368, 4439-4451, 2010.

LABUDA, J.; BAREK, J.; GAJDOSECHOVA, Z.; GOENAGA-INFANTE, H.; JOHNSTON, L.J.; MESTER, Z.; SHTYKOV, S. Analytical chemistry of engineered nanomaterials: Part 1. Scope, regulation, legislation, and metrology (IUAPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 95, p. 133-163, 2023.

LEAD, J.R.; BATLEY, G.E.; ALVAREZ, P.J.J.; CROTEAU, M.-N.; HANDY, R.D.; MACLAUGHLIN, M.J.; JUDY, J.D.; SCHIMER, K. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects – an updated review. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, p. 2029-2063, 2018.

LEDESMA, A.R.G. **Metrologia, normalização e regulação de nanomateriais no Brasil: Proposição de um modelo analítico-prospectivo**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pósgraduação em Metrologia da PUC-Rio (Área de concentração em Metrologia para Qualidade e Inovação). Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro. 2010. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=17540@1>. Acesso em: 16 jan. 2023.

LI, H.; WANG, Y.; TANG, Q.; YIN, D.; TANG, C.; HE, E.; ZOU, L.; PENG, Q. The protein corona and its effects on nanoparticle-based drug delivery systems. **Acta Biomaterialia**, v. 129, p. 57-72, 2021.

LIU, R.; LAL, R. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 131-139. 2015.

LÓPEZ-SANZ, S.; BERNARDO, F.J.G.; MARTÍN-DOIMEADIOS, R.C.R.; RÍOS, A. Analytical metrology for nanomaterials: present achievements and future challenges. **Analytica Chimica Acta**, 1059, p. 1-15, 2019.

LOWRY, G.V.; HILL, R.J.; HARPER, S.; RAWLE, A.; HENDREN, C.O.; KLAESSIG, F.; NOBBMANN, U.; SAYRE, P.; RUMBLE, J. Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. **Environmental Science: Nano**, 3, 953-965, 2016.

MAHMOUDI, M. Protein corona: the golden gate to clinical applications of nanoparticles. **The International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, v. 75, p. 141-142, 2016.

MARTINS, A.M.; ANDRADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, p. 1434-1446, 2012.

MONTAÑO, M.D.; OLESIK, J.W.; BARBER, A.G.; CHALLIS, K.; RANVILLE, J.F. Single particle ICP-MS: advances toward routine analysis of nanomaterials. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 408(19):5053-74, 2016.

MOURDIKOUDIS, S.; PALLARES, R.M.; THANH, N.T.K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementary upon studying nanoparticle properties. **Nanoscale**, 10, 12871-12934, 2018.

MUKHOPADHYAY, R.; SARKAR, B.; KHAN, E.; ALESSI, D.S.; BISWAS, J.K.; MANJIAH, K.M.; EGUCHI, M.; WU, K.C.W.; YAMAUCHI, Y.; OK, Y.S. Nanomaterials for sustainable remediation of chemical contaminants in water and soil. **Critical Review in Environmental Science and Technology**, v. 52, p. 2611-2660, 2021.

NANODATABASE [Internet]. Disponível em: <https://nanodb.dk/>.

NAVYA, P.N.; DAMIA, H.K. Rational engineering of physicochemical properties of nanomaterials for biomedical applications with nanotoxicological perspectives. **Nano Convergence**, v. 3, p. 1-14, 2016.

NECKEL, A.; PINTO, D.; ADELODUN, B.; DOTTO, G.L. An analysis of nanoparticles derived from coal fly ash incorporated into concrete. **Sustainability**, v. 14, 3943, 2022.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Testing Programme of Manufactured Nanomaterials – Overview**. (2023). Disponível em: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/nanosafety/overview-testing-programme-manufactured-nanomaterials.htm>. Acesso em: 26 mar. 2023.

PART, F.; BERGE, N.; BARAN, P.; STRINGFELLOW, A.; SUN, W.; BARTELT-HUNT, S.; MITRANO, D.; LI, L.; HENNEBERT, P.; QUICKER, P.; BOLYARD, S.C.; HUBER-HUMER, M. A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. **Waste Management**, v. 75, p. 427-449, 2018.

PART, F.; ZABA, C.; BIXNER, O.; ZAFIU, C.; LENZ, S.; MARTETSCHLAGER, L.; HANN, S.; HUBER-HUMER, M.; EHMOSE, E.K. Mobility and fate of ligand stabilized semiconductor nanoparticles in landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, 122477, 2020.

PICCINNO, F.; GOTTSCHALK, F.; SEEGER, S.; NOWACK, B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. **Journal of Nanoparticles Research**, 14, 1109, 2012.

PLENTZ, F.; FAZZIO, A. Considerações sobre o programa brasileiro de nanotecnologia. **Ciência e Cultura**, 65, 2013.

QURESHI, R.; KOK, W.T. Optimization of asymmetrical flow fluid-flow fractionation (AF4). **LCGC Europe**, v. 23, p. 18-25, 2010.

RAMOS, T.M. **Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramenta para análises de amostras biológicas**. TCC Ciências Biológicas. Instituto de Biociências. UFRGS. 2013.

ROY, A.; SHARMA, A.; YADAV, S.; JULE, L.T.; KRISHNARAJ, R. Nanomaterials for remediation of environmental pollutants. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, 2021, 1764647, p. 1-16, 2021.

SALEH, T.A. Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, 28, e00101, 2020.

SANFELICE, R.C.; PAVINATTO, A.; CORREA, D.S. Introdução à Nanotecnologia. In: (Rafaela Cristina Sanfelice, R.C., Pavinatto, A., Corrêa, D.S. (Orgs.), Nanotecnologia aplicada a polímeros. Blucher, São Paulo, p. 27-46, 2022.

SCHULZ, P. A. Há mais história lá embaixo – um convite para rever uma palestra. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 40, 2018.

SHUKLA, R.K.; BADIYE, A.; VAJPAYEE, K.; KAPOOR, N. Genotoxic potential of nanoparticles: structural and functional modifications in DNA. **Frontiers in Genetics**, v. 12, 728250, 2021.

SILVA, L.F.O.; OLIVEIRA, M.L.S.; CRISSIEN, T.J.; SANTOSH, M.; BOLIVAR, J.; SHAO, L.; DOTTO, G.L.; GASPAROTTO, J.; SCHINDLER, M. A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles. **Chemosphere**, v. 286, 131513, 2022.

STATNANO. Disponível em: <https://product.statnano.com/>.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S.A.; PETEL, T.R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biological sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, p. 409-427, 2016.

SUMAN, T.Y.; PEI, D-S. Nanomaterial waste management. In: Nanomaterials Recycling. Elsevier: Amsterdã, p. 21-36. 2022.

SURUGAU, N.; URBAN, P. Electrophoretic methods for separation of nanoparticles. **Journal of Separation Science**, 32 (11):1889-906, 2009.

SUZUKI, S.; PART, F.; MATSUFUJI, Y.; HUBER-HUMER, M. Modeling the fate and end-of-life phase of engineered nanomaterials in the Japanese construction sector. **Waste Management**, v. 72, p. 389-398, 2018.

TAY, C.Y.; SETYAWATI, M.I.; PARAK, W.J.; LEONG, D.T. Back to basics: exploiting the innate physico-chemical characteristics of nanomaterials for biomedical applications. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 5936-5955, 2014.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **What are the Sustainable Development Goals?** Disponível em: <https://www.undp.org/sustainable-development-goals>. Acesso em: 13 jul. 2023.

VÁZQUEZ-NÚÑEZ, E.; MOLINA-GUERRERO, C. E.; PEÑA-CASTRO, J. M.; FERNÁNDEZ-LUQUEÑO, F.; ROSA-ÁLVAREZ, M. G. Use of nanotechnology for the bioremediation of contaminants: a review. **Processes**, v. 8, 826, p. 1-17, 2020.

VLALDAR, A.E.; HODOROABA, V.-D. Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy. In: Hodoroaba, V.-D., Unger, W.E.S., Shard, A.G. (Eds.), *Characterization of nanoparticles*, Elsevier, p. 7-27, 2020.

WAHLUND, K-G.; GIDDINGS, J.C. Properties of an asymmetrical flow field-flow fractionation channel having one permeable wall. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 1332-1339, 1987.

WANG, Y.; CAI, R.; CHEN, C. The nano-biointeractions of nanomedicines: understanding the biochemical driving forces and redox reactions. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, p. 1507-1518, 2019.

WANG, M.; FENG, Z. Pitfalls in X-ray absorption spectroscopy analysis and interpretation: a practical guide for general uses. **Current Opinion in Electrochemistry**, 30:100803, 2021.

WORMS, I.A.; SLAVEYKOVA, V.I. Asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS for characterization of trace metal species in the environment from macromolecular to nano-assemblage forms: current challenges for quantification. **Chimia**, 76 (1-2), p. 34-44, 2022.

WU, Q.; MIAO, W.-S.; ZHANG, Y.-D.; GAO, H.-J.; HUI, D. Mechanical properties of nanomaterials: a review. **Nanotechnology Reviews**, v. 9, p. 259-273, 2020.

XIONG, S.; QI, W.; CHENG, Y.; HUANG, B.; WANG, M.; LI, Y. Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 10652-10660, 2011.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2023, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 380 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <https://www.gov.br/cetem/pt-br/assuntos/repositorio-mineralis-e-biblioteca>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-132 - **Avaliação da alteração da rocha utilizada na escultura “Mulher”, de Adriana Janacópulos do Palácio Gustavo Capanema, Rio de Janeiro.** Hamanda Monteiro das Neves Kuntz, Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, Katia Leite Mansur, Nuria Fernández Castro, Cláudia Regina Nunes, 2024.

STA-131 – **Recomposição de escultura em mármore presente no Cemitério do Catumbi – RJ por meio de impressão 3D.** Vitória da Silva Freitas, Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, Marcell do Nascimento da Conceição, Rosana Elisa da Silva Coppedê, 2024.

STA-130 – **Estudo sobre a ação do intemperismo no prédio do Centro de Tecnologia Mineral do Rio de Janeiro.** Ana Beatriz André da Silva Martins, Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda, 2024.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3865-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na cidade Universitário, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 46 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.