

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

NATÁLIA DE SOUZA PELINSON

**Nanopoluentes no solo: Transporte e avaliação de riscos ambientais -
Revisão da Literatura**

São Paulo - SP
2020

Natália de Souza Pelinson

**Nanopoluentes no solo: Transporte e avaliação de riscos ambientais -
Revisão da Literatura**

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientadora: Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

São Paulo - SP
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Pelinson, Natália de Souza

Nanopoluentes no solo: Transporte e avaliação de riscos ambientais -
Revisão da Literatura / N. S. Pelinson -- São Paulo, 2020.

94 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento
Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.nanopartículas 2.nanomateriais 3.contaminantes emergentes
4.nanotoxicidade 5.avaliação de risco I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço aos meus pais, Luzia e Gilberto, por nunca desistirem de mim e seguirem me amparando em quaisquer condições. Serei eternamente grata por cada goiaba branca que minha mãe já colheu pra mim e por cada solução que meu pai ouviu e respondeu com um “tem hora pra tudo, continue tentando”. São muitas as formas de amor que me lembram que cada passo que damos é uma certeza de que algo “já deu certo”.

À minha irmã, Marília, por ser minha escritora preferida e ter sintetizado as proteínas do maior amor que já experimentei (minha sobrinha Luísa). E ao meu cunhado, Fernando Ferfeioso, por ser positivo e companheiro virtual de piadas que quebram qualquer amargura da vida!

Nessa fase especial de isolamento e entrefases, agradeço de coração à professora Valéria. Primeiro por ter aceitado me supervisionar nesse projeto em um período que não estive academicamente ativa como eu gostaria, mas principalmente, por me incentivar em persistir na busca por meus sonhos. Com honestidade, compartilho que é, pra mim, inspiração desde que pisei na sala de aula da Geotecnia em 2011. Agradeço à essa primeira oportunidade de parceria e tenho muita esperança que esse trabalho não se acabe com a conclusão desse curso de especialização. Obrigada por ser tão maravilhosa e empática!

Agradeço à POLI e toda equipe do Curso do GAC por ter me aceitado como participante neste curso de especialização, por cada profissional que exerce sua empatia mesmo em muitos momentos de angústia e altas cargas de trabalho, em especial a: Marilda, Patrícia, Itana, Tânia, Luísa e às tutoras-parceiras (2018 - 2020).

Agradeço aos professores do curso do GAC e ainda aos professores que me orientaram quando me perdi entre tantas opções, professores Luiz Daniel, Marcelo Zaiat e Victor Ranieri (da EESC-USP). A ética, empatia e respeito aprendidos com vocês estarão sempre presentes em minhas memórias e na minha atividade profissional.

Continuo (como sempre) grata aos familiares mais próximos e aos amigos de jornada: da vida, da graduação, do mestrado, das Zoropa, dos Istaites, ou simplesmente, daquele café em qualquer canto que faz tanta falta em períodos pandêmicos que colocam em xeque todos os valores que nos realmente importam na vida. Agradeço a todo amigo que se lembrou de escrever uma palavra, de compartilhar um vídeo, que me enviou uma piada, que relevou meu péssimo humor dos dias que a fome, o choro e o drama não tiveram fim... Jamil, Carol Caetano, Carolis, Rejs, Ju Bulhões, Jujuba, Ju Resende, Ryan Insalaco, Guillermo, Carol, Vitor & Gisa, Franciane & João,

Miyage, Denise, Dessa Minete, Dany, Carina & Renato; Lora (& Duda); Paulinha & Soneca, Aline & Rafa, Caki & Treta, Mariângela, Aninha (Mascote), Carol Bianco, Livia & Lucas; Cami MC Leite, Mari DT, Livia Malacarne, Manu, Ana Paula, Francisco, Marina LN, Rodrigo Carneiro, Raphael Montanari, Miky, Raphael Medeiros, Maria Serrão; Priscila Soraia, prof. Kaká, prof. Marcelo, prof. Sonaly, prof. Adriano e tantas outras pessoas especiais.

Em especial, eu agradeço pelo companheirismo da Juliana Nóbrega e da Alice Morita ao longo dessa especialização e nas lutas paralelas (por serem pessoas essenciais em muitos sentidos).
; *Hasta la victoria, siempre!*

Ah, agradeço imensamente aos bichinhos! Meus amores peludos briguentos: Luna e Pastel. Teve até ajuda na reta final do MBA com ‘vaquinha’ para as cirurgias do xodó (cachorrinho atropelado da minha vizinhança em pleno período de isolamento social: obrigada a quem me ajudou também nisso!).

Enfim, obrigada a todos por não me deixarem sozinha nesta vida, afinal, viver é ainda imperativo!

RESUMO

PELINSON, N. S. **Nanopoluentes no solo: Transporte e avaliação de riscos ambientais - Revisão da Literatura.** 95 p. Monografia (Curso de especialização - MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de *Brownfields*) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Contaminantes em escalas nanométricas vêm sendo recentemente identificados e suas propriedades potencialmente poluidoras ainda poderão ser melhor delimitadas nos próximos anos à medida que as análises químicas são aperfeiçoadas e padronizações de ensaios e monitoramento destes compostos evoluem. Os nanomateriais (NMs) são formados por nanopartículas naturais (NPs) ou manufaturadas (ENMs) e basicamente são agrupados em uma mesma categoria por possuírem uma de suas dimensões inferior a 100 nm. As classes mais usuais para distinguir as NPs se referem à sua composição química (carbonáceos, metálicos, cerâmicos, semicondutores e poliméricos). Tais partículas, não observáveis a olho nu, podem apresentar alta reatividade devido à sua alta área superficial. Quando inseridos no ambiente, de forma intencional ou não deliberada, NPs e ENMs podem se comportar como nanocontaminantes ou nanopoluentes, causando alteração da qualidade e/ou efeitos tóxicos e ecotoxicológicos. A contínua evolução da nanotecnologia, com a geração crescente de produtos de uso comum contendo NMs, pode causar uma ampla geração de poluentes não previstos. Com o risco de apresentarem efeitos diversos à saúde humana e aos ecossistemas, compartimentos ambientais contaminados e/ou poluídos com diferentes NPs exigem cuidados que estão sendo desenvolvidos mundialmente e, portanto, não estão consolidados no Brasil. Assim, a presente monografia se propõe a estruturar uma revisão bibliográfica abarcando diferentes abordagens desse tipo de poluição, ainda não completamente delineada e, cuja própria avaliação de risco com a definição de medidas de proteção ambiental está sendo construída acompanhando o surgimento de novos nanoproductos e a criação de normas e leis internacionais. Foram analisados 57 documentos (54 artigos de periódicos *peer-reviewed* e três capítulos de livros) coletados nas bases de dados: Science Direct (Elsevier), Scopus (Elsevier), Wiley, Web of Science (Clarivate Analytics), SAGE Journals Online e PubMed (MEDLINE) e Nature. Com isso, notou-se que se faz urgente a necessidade de desenvolvimento de tecnologias capazes de detectar NPs em sistemas ambientais e, principalmente, na faixa de concentrações (realista) em que podem estar presentes no campo. Adicionalmente, os esforços deveriam ser empregados para o desenvolvimento de modelos experimentais e teóricos para a previsão da toxicidade de curto, médio e longo prazo, contribuindo para a regulamentação do uso dos NMs em benefício da sociedade e da proteção ambiental.

Palavras-chave: Nanopartículas, nanomateriais, contaminantes emergentes, nanotoxicidade, avaliação de risco.

ABSTRACT

PELINSON, N. S. **Nanopollutants in soil: Transport and environmental risk assessment - Literature review.** 92 p. Monograph (Specialization Course - MBA in Contaminated Areas Management, Sustainable Urban Development and Brownfields Revitalization) – Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2020.

Contaminants on the nanoscale have recently been identified and their potentially polluting properties may still be defined in the coming years as chemical analyzes improved and testing standards of monitoring of these compounds developing. Nanomaterials (NMs) comprise natural (NPs) or manufactured (ENMs) nanoparticles and are classified in the same category while having one of their dimensions below 100 nm. The most common classes for distinguishing NPs refer to their chemical composition (carbonaceous, metallic, ceramic, semiconductor, and polymeric). Such particles, not observable with the naked eye, can show high reactivity due to their high surface area. When inserted into the environment, whether intentionally or not, NPs and ENMs can behave as nanopollutants, causing changes in the quality and ecotoxicological effects. The continuous evolution of nanotechnology, with the increasing generation of common products containing NMs, can cause a wide generation of unforeseen pollutants. Regarding the risk of presenting different effects to human health and ecosystems, contaminated and/or polluted environmental compartments with different NPs require care (monitoring) that has been developing worldwide in the last 10 years and, therefore, it is not consolidated in Brazil. Thus, this monograph aimed to structure a bibliographic review covering different approaches on this type of pollution, not yet completely outlined and whose risk assessment with the definition of environmental protection measures has following the emergence of new nanoproducts and the creation of international standards and laws. 57 documents were analyzed (54 peer-reviewed journal articles and three book chapters) collected in the databases: Science Direct (Elsevier), Scopus (Elsevier), Wiley, Web of Science (Clarivate Analytics), SAGE Journals Online and PubMed (MEDLINE) and Nature. There is an urgent need to develop technologies capable of detecting NPs in environmental systems and, mainly, in the concentration range (realistic) in which they can be present in the field. Additionally, efforts should be made to develop experimental and theoretical models for predicting short, medium, and long-term toxicity, contributing to the regulation of the use of nanomaterials for the benefit of society and environmental protection.

Keyword: Nanoparticles, nanomaterials, emerging contaminants, nanotoxicity, environmental risk assessment, ERA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho esquemático das etapas básicas de uma revisão bibliográfica crítica, tradicional ou sistemática a ser realizada.....	15
Figura 2 - Definição do processo de busca em bases de dados de referências.....	17
Figura 3 -Termo de busca de referências para realização da revisão bibliográfica.....	18
Figura 4 - Distribuição do número de materiais analisados de acordo com seu ano de publicação.	20
Figura 5 - Distribuição inicial das bases de dados dos artigos inseridos no StArt para triagem e seleção.	22
Figura 6 - Nuvem de palavras mais frequentes nos documentos-fontes da presente revisão.	23
Figura 7 - Distribuição dos materiais analisados de acordo a afiliação dos autores das publicações.	24
Figura 8 - Divisão básica e principais técnicas de identificação de partículas, sendo: FT-IR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier; Raman - Espectrômetro Raman; SEM ou MEV - microscopia eletrônica de varredura; TEM - microscopia eletrônica de transmissão; AFM - microscopia de força atômica; SRS - microscopia de espalhamento Raman estimulada; CARS - Espalhamento Raman anti-Stokes coerente.....	30
Figura 9 - Principais características de um nanomaterial.....	31
Figura 10 - Algumas estruturas de NMs características de acordo com a dimensão que sua partícula apresenta.	32
Figura 11 - Morfologia de nGOx observada em imagens SEM.....	33
Figura 12 - Um exemplo de classificação de NMs manufaturados por suas propriedades físico-químicas.	34
Figura 13 - Modelo esquemático do ensaio (parte superior) e possível resultado da triagem e do teste detalhado (parte inferior). A linha vermelha representa um nanomaterial que tem uma pequena diferença de densidade em relação à água, ele se aglomera, mas se sedimenta de forma lenta. A linha amarela representa um nanomaterial que se aglomera e se estabelece continuamente. E por fim, a linha verde representa um nanomaterial que se aglomera e sedimenta rapidamente (alta densidade) ou um nanomaterial heterogêneo que contém duas frações diferentes.	37
Figura 14 - Desenho esquemático da complexa dinâmica dos processos hidrológicos, hidrogeológicos e biogeoquímicos relacionados à contaminação ambiental (representação sem escala).....	38
Figura 15 - Representação das principais transformações dos ENMs.....	40
Figura 16 - Distribuição final aproximada dos ENMs (em massa) nos compartimentos ambientais.	41
Figura 17 - Nanomateriais utilizados como insumos na agricultura e na remediação de solos contaminados podem ser translocados por plantas em processos de fitoextração, em especial considerando nanometais.	43
Figura 18 - Desenho esquemático da inserção de nanomateriais em solos, com a indicação dos principais processos que comumente ocorrem.	44
Figura 19 - Nanoprodutos e suas aplicações na agricultura: A) representa os nanopesticidas; B) se refere aos nanofertilizantes; C) abarca os nanosensores; D) apresenta as relações com a remediação ambiental.	46
Figura 20 - Classificação de métodos empregados na remediação dos solos, com alguns exemplos: em azul dos métodos químicos, em vermelho dos físicos e em verde dos métodos biológicos. ...	49

Figura 21 - As aplicações e efeitos de nanomateriais na remediação de solos combinada com plantas (nanofitorremediação).	55
Figura 22 - Representação gráfica de como ocorre a vermirremediação associada à fitorremediação.	56
Figura 23 - Relação entre as transformações que ocorrem no meio e os potenciais efeitos ecológicos causados pela presença dos nanomateriais.	58
Figura 24 - Principais entradas de nanomateriais no solo e possíveis alterações (negativas) causadas na biota presente.....	59
Figura 25 - Efeitos positivos e negativos observados nos diferentes compartimentos e funções dos solos naturais combinados com componentes adsorventes.	61
Figura 26 - Esquema simplificado de etapas convencionais relacionadas ao monitoramento e respostas aos lançamentos de produtos químicos acidentais no meio ambiente.	66
Figura 27 - Modelo esquemático para a avaliação, gerenciamento e governança de riscos aplicados à utilização de (nano)materiais.	67
Figura 28 - Desenho esquemático compilando os principais aspectos considerados para a formulação do Modelo <i>NanoFate</i>	70
Figura 29 - Riscos associados aos nanoprodutos em relação ao meio ambiente (a) e à saúde humana (b).....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Atomic Force Microscope - Microscopia de Força Atômica
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CARS	Coherent Anti-Stokes Raman Scattering - Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente
CAT	Catalase
CEIN	Center for the Environmental Implications of Nanotechnology of the University of California (EUA) - Centro de Estudos de Nanotecnologia Ambiental da Universidade da Califórnia (EUA)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CMR	Carcinogenity, mutagenicity and toxicity effects for reproduction - Carcinogenicidade, mutagenicidade e efeitos tóxicos na reprodução
CNTs	Carbon nanotubes - Nanotubos de carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CORDIS	Community Research and Development Information Service - Serviço de Informação de Pesquisa e Desenvolvimento Comunitário da União Europeia
DNEL	Derived No-Effect Level - Nível Derivado Sem Efeito
E₀	Potencial redox padrão
ENM ou NM	Engineering NanoMaterial - Nanomateriais Manufatutrados
ERA	Environmental Risk Assessment - Avaliação de Risco Ambiental
EU	Comissão da União Europeia
Fe₀ ou NZVI	Nano Zero Valent Iron - Ferro de valência zero
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GPx	Glutationa Peroxidase
GST	Glutationa S-Transferase
ISO	International Organization for Standardization - Organização Internacional de Padronização
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul (América do Sul)
MEV ou SEM	Scanning Electron Microscope - Microscopia Eletrônica de Varredura
NCB	Nanocarbono ativado

nD (0D; 1D; 2D; 3D)	n-Dimensional
nGOx	Nanopartículas de grafeno
NHAP	Nano-hidroxiapatita
NP	Nanopartículas
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development - Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PNEC	Predictable Concentration without Effects - Concentração previsível sem efeitos
QD	Quantum Dots - Pontos Quânticos
Raman	Espectrômetro Raman
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
ROS	Reactive Oxygen - Oxigênio Reativo
SRS	Stimulated Raman Scattering Microscopy - Microscopia de espalhamento Raman estimulada
TEM	Transmission Electron Microscopy - Microscopia Eletrônica de Transmissão
USEPA	United States Environmental Protection Agency - Agência Nacional de Proteção Ambiental dos EUA
US-NRC	United States National Research Council - Conselho Nacional de Pesquisa dos Estados Unidos
WWTP	Wastewater Treatment Plants - Estação de Tratamento de Esgoto

SUMÁRIO

1. Introdução	12
1.1 Justificativa	13
2. Objetivos	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3. Material e Métodos.....	15
3.1 Questões de pesquisa.....	16
3.2 Protocolo de busca para delineamento da revisão.....	16
3.3 Definição de critérios para a triagem de materiais para a análise detalhada	18
3.4 Estatística e análises gerais da informação coletada	19
4. Resultados quali-quantitativos da revisão: Descrição dos arquivos analisados.....	20
5. Contextualização da Revisão.....	25
5.1 Gerenciamento de áreas contaminadas no estado de São Paulo	25
5.2 Contaminação dos solos	26
6. Revisão Bibliográfica.....	28
6.1 Nanotecnologia e a geração de nanopartículas	28
6.2 Nanopoluentes: nanomateriais no meio ambiente.....	36
6.3 Nanomateriais e suas aplicações em solos.....	42
6.3.1 Nanomateriais na agricultura	44
6.3.2 Nanomateriais utilizados para remediação ambiental.....	48
6.4 Riscos ambientais: análises de nanoecotoxicidade	57
6.5 Análise dos riscos dos nanomateriais e modelos de decisão para gerenciamento	65
7. Considerações finais	75
7.1 Considerações e perspectivas da temática	75
7.2 Perspectivas relacionadas à atuação de gerenciamento de áreas contaminadas e sugestões para trabalhos futuros.....	76
Referências	78
Anexo A - Descrição de buscas e considerações acerca da revisão bibliográfica.....	86
Apêndice A - Identificação de nanomateriais presentes em produtos (NanoDatabase)	91

1. Introdução

Poluentes emergentes, segundo Marcoux et al. (2013) podem ser: novas substâncias ou compostos emergentes específicos detectados no ambiente; substâncias cuja produção e uso são proibidos, mas ainda podem estar presentes em produtos mais antigos ou importados de países sem regulamentação para essas substâncias; resíduos de unidades de tratamento e cujo impacto na gestão de resíduos ainda não seja completamente conhecido; ou algumas substâncias conhecidas que receberam novas aplicações e podem causar problemas imprevisíveis. De maneira concisa, os nanopoluentes podem ser considerados poluentes ou contaminantes de preocupação emergente (CEC), uma vez que os CECs são substâncias que não são necessariamente novas no mercado, mas que apresentam seu uso e destino não totalmente seguros e/ou conhecidos, e, portanto, podem causar problemas ambientais imprevisíveis.

Os nanopoluentes estão inseridos na classe dos nanomateriais e nanopartículas. Os nanomateriais (NMs) são descritos como nanopartículas naturais (NPs) ou manufaturados (ENMs) que têm pelo menos uma de suas dimensões externas menor do que 100 nm (RC 696/EU, 2011), podendo ser categorizado de diversas formas, entre elas por sua composição como apresentado por Khan, Saeed e Khan (2019): carbonáceos (onde fulerenos e nanotubos de carbonos são os principais representantes); metálicos (nanopartículas metálicas ou óxidos metálicos); cerâmicos (sólidos inorgânicos não-metálicos); NPs semicondutoras (intermediários entre metais e não metais, tais como silício e germânio); poliméricas (tais como, hidrogéis e fármacos); e lipídicos (comumente empregado em aplicações biomédicas).

De modo geral, as NPs vêm sendo amplamente empregadas em uma diversidade de produtos e aplicações industriais (PARADA et al., 2018; LOUREIRO et al., 2018). Entretanto, há constante indicação de que o solo tem sido o principal sumidouro de tais ENMs que são de forma deliberada ou acidentalmente lançados no meio ambiente (CARBONI et al., 2016; PARADA et al., 2018; LOUREIRO et al., 2018; HE; WANG; ZHOU, 2019).

Nesse contexto, Svendsen et al. (2020) destacam que os potenciais impactos negativos às comunidades microbianas do solo, bem como as relações humanas e ambientais diante da exposição aos nanopoluentes ainda formam os mais importantes pontos críticos dos estudos. Alguns desses contaminantes podem apresentar riscos à saúde humana e torna-se especialmente

problemático por não haver ferramentas para entender e monitorar as consequências da utilização de nanoproductos nos diferentes compartimentos ambientais.

Considerando que a nanotecnologia segue em contínua expansão, à medida que mais produtos com nanopartículas em sua formulação são produzidos, a presente monografia pretende trazer à luz alguns conceitos básicos e principais questões relacionados à nanopoluição. O principal intuito do presente estudo foi apresentar diferentes visões de um tipo de contaminação ainda não completamente delineado, cuja própria avaliação de risco e medidas de proteção ambiental estão sendo construídas acompanhando normas e leis internacionais, ainda não existentes no Brasil.

Os nanopoluentes uma vez inseridos no compartimento solo seguem diferentes rotas e podem apresentar diferentes graus de toxicidade, tudo irá depender do tipo de NPs e de sua concentração, bem como de sua interação com as partículas de solo. Assim, cada vez mais, torna-se necessário o estudo envolvendo os avanços relativos às pesquisas que estão sendo realizadas com os nanopoluentes, principalmente no compartimento solo, que é menos avaliado que os outros compartimentos.

1.1 Justificativa

Muitos contaminantes que possuem escalas nanométricas estão sendo recentemente identificados e suas propriedades potencialmente poluidoras podem ser descobertas nos próximos anos com a melhoria das análises químicas e do estabelecimento do monitoramento destes compostos. Locais contaminados e/ou poluídos com diferentes compostos exigem cuidados que ainda não estão desenvolvidos e consolidados no Brasil e no mundo. Algumas perguntas podem motivar pesquisas como essa a serem conduzidas, como, por exemplo: i) Quais são os principais nanopoluentes já analisados?; ii) Como estabelecer os limites e valores orientadores para nanopoluentes?; iii) Como proceder com o monitoramento de solos que foram contaminados ou poluídos por NMs ou NPs, e quando isso é necessário?; iv) Que soluções poderiam ser aplicadas às situações de retenção de nanopoluentes no solo para que essa concentração não se torne um risco à biota?

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal do presente trabalho foi avaliar os principais avanços nas pesquisas envolvendo nanopoluentes, a partir de uma revisão da literatura nacional e internacional.

2.2 Objetivos específicos

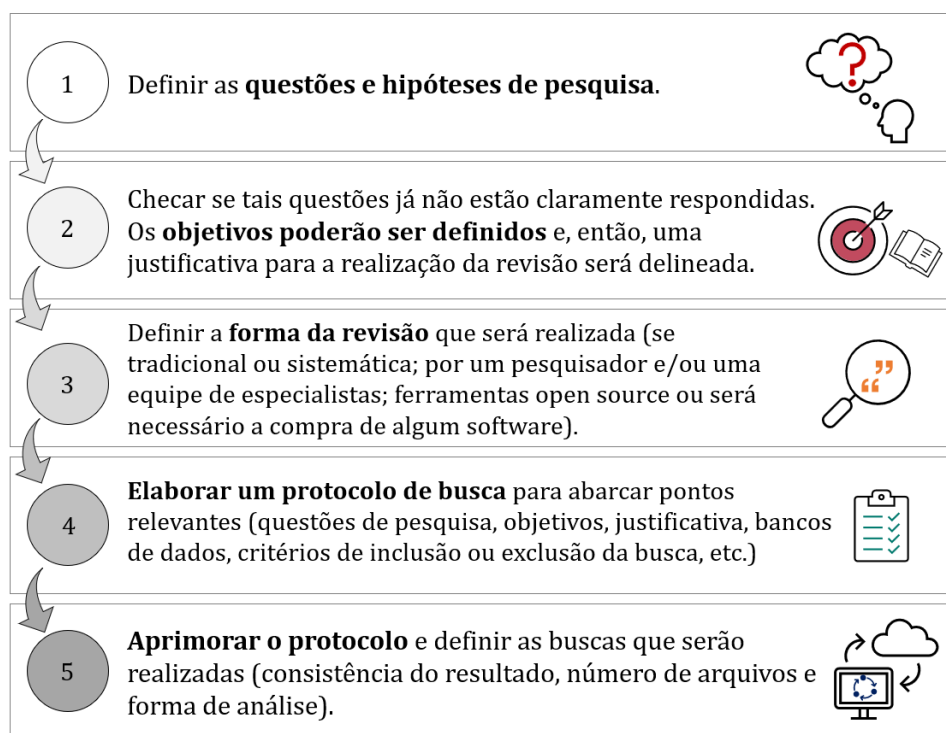
- Identificar os principais tipos de nanopoluentes;
- Avaliar as formas de transporte dos nanopoluentes no compartimento solo;
- Analisar as interações existentes entre os nanopoluentes e o solo;
- Analisar as principais rotas de exposição reportadas para nanopoluentes no meio ambiente;
- Analisar o que está sendo realizado em termos de avaliação de risco.

3. Material e Métodos

As metodologias de pesquisa qualitativas e quantitativas são frequentemente apresentadas como sendo opostas (GRANIKOV et al., 2020). No entanto, muitas pesquisas recentes têm combinado métodos qualitativos e quantitativos em uma tentativa de aumentar a amplitude de busca e a profundidade da compreensão (JOHNSON; ONWUEGBUZIE; TURNER, 2007; GRANIKOV et al., 2020). Destacamos que a presente revisão se trata de uma revisão quali-quantitativa, justamente por considerar o caráter exploratório da metodologia qualitativa e as proposições quantitativas, em especial, quando ao se analisar os artigos que apresentam dados experimentais.

Essencialmente, uma revisão bibliográfica precisa estabelecer o estado da arte e/ou definir as questões não respondidas para que os materiais consultados possam “responder” às dúvidas e com isso auxiliar no avanço frente às lacunas expostas. De uma forma genérica, em um modelo ideal de revisão crítica não enviesada, cujo intuito da escrita não é delineado de forma a fornecer uma resposta pré-definida, poderia seguir a lógica apresentada no modelo esquemático da Figura 1.

Figura 1– Desenho esquemático das etapas básicas de uma revisão bibliográfica crítica, tradicional ou sistemática a ser realizada.



Fonte: Autoria própria

3.1 Questões de pesquisa

Considerando as questões de pesquisas e objetivos já delineados nos itens anteriores (itens 1 e 2), a revisão que foi desenvolvida nessa monografia teve como principal enfoque a qualidade do solo e uma visão estratégica de como a perda da qualidade dos solos possa ser mitigada, de tal forma que as funções desempenhadas por esse importante corpo natural não sejam prejudicadas e/ou que isso não acarrete em risco à saúde humana.

Desta forma, para simplificar a busca por respostas em um tema tão amplo e diverso, das quatro questões principais que guiam essa monografia (Item 1.1), foram sumarizadas duas questões para serem respondidas:

- i) Quais os principais nanopoluentes já analisados e suas entradas no solo;
- ii) Como os trabalhos vêm analisando os nanocompostos para tendências de utilização no compartimento do solo possam ser analisados e controlados.

3.2 Protocolo de busca para delineamento da revisão

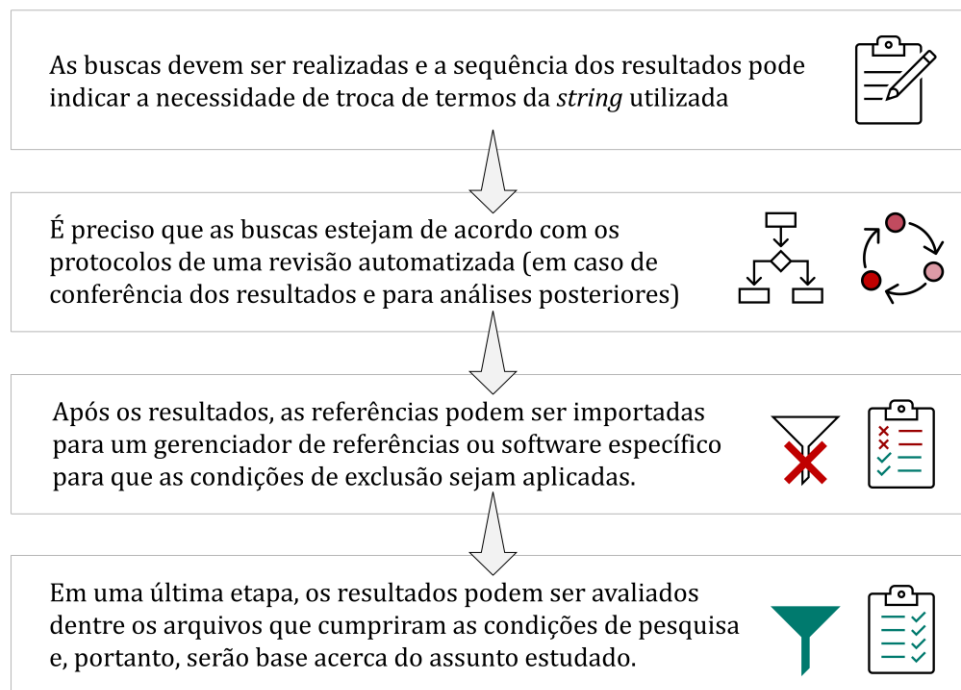
Nesta seção serão descritas as formas de buscas e obtenção das referências a serem analisadas primeiramente pelo *software* StArt (*State of the Art through Systematic Review*; ou em tradução livre: Estado da Arte por meio da Revisão Bibliográfica Sistemática). O StArt é uma ferramenta de livre acesso desenvolvida pelo Laboratório de Pesquisa em Engenharia de Software da Universidade Federal de São Carlos (LaPES-UFSCar).

Primeiramente, foram realizadas combinações das buscas por termos referentes a: nanocontaminantes, nanomateriais, nanopartículas e nanopoluentes em bases de dados reconhecidas (indexadas) para varredura de documentos mais recentes e relevantes acerca dos temas relacionados à contaminação/poluição ambiental em uma tentativa preliminar de se delimitar o estado da arte sobre a temática. Desta forma, foram escolhidas buscas para serem testadas em cada banco de dados, com o tema principal e com uma combinação entre os principais termos. As pesquisas por arquivos foram realizadas em inglês para comparar diferentes repositórios. Após as buscas individuais nas principais bases, o procedimento de busca foi registrado (Figura 2).

As bases de dados e buscas foram realizadas na Comunidade Acadêmica Federada da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAFe-CAPES). Para uma busca ampla em bases confiáveis, indexadas e com processo de *peer review* (validação por pares), foram utilizadas as bases de dados: *Science Direct* (Elsevier), *Scopus* (Elsevier), *Wiley*, *Web of Science* (Clarivate Analytics), *SAGE Journals Online* e *PubMed* (MEDLINE) e *Nature*.

Na presente revisão bibliográfica, foi definida pela *string* de busca combinando termos acerca de nanopoluentes em meio ambiente com ênfase na contaminação/poluição dos solos: “*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*”) AND (“*soil pollution*”) AND/OR (“*remediation*”) AND/OR (“*environmental fate*”) AND/OR (“*Brazil*”). Vale ressaltar que apesar de não ser um objetivo específico, faz parte do objetivo geral desta revisão fazer uma análise preliminar dos documentos nacionais avaliados por pares.

Figura 2 - Definição do processo de busca em bases de dados de referências.

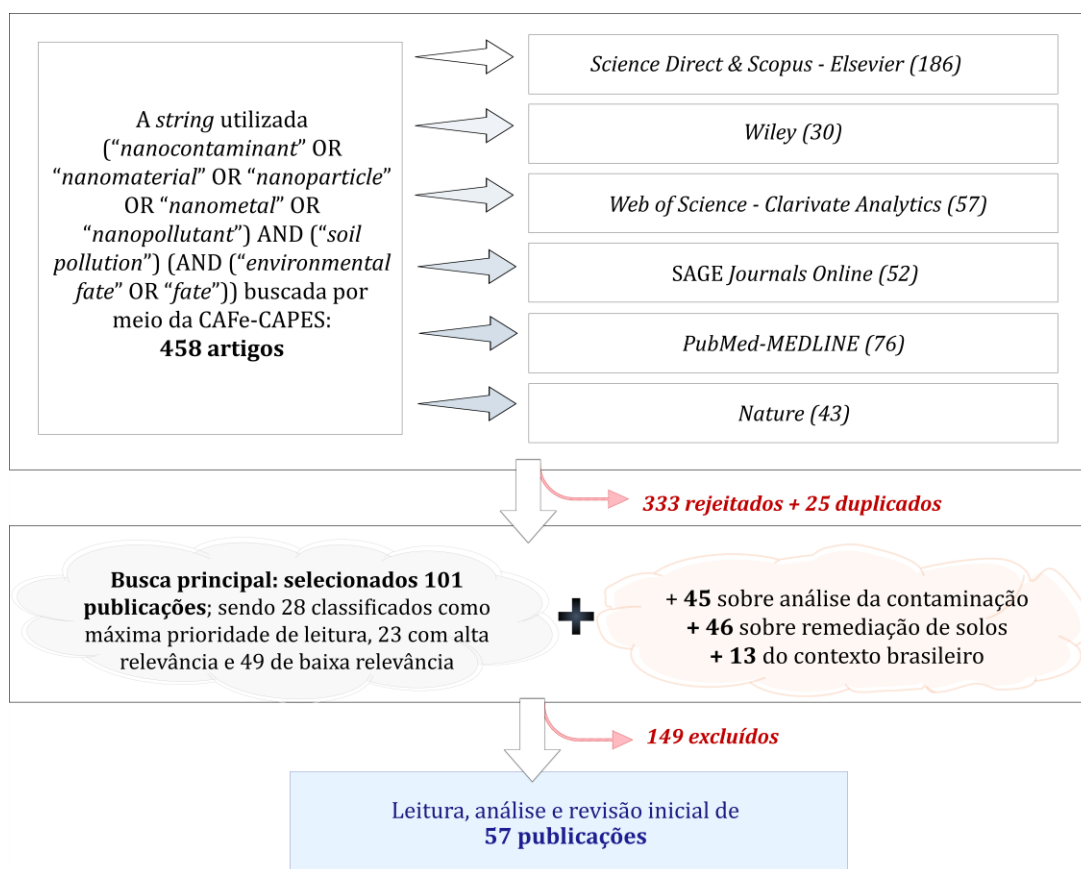


Fonte: Autoria própria

3.3 Definição de critérios para a triagem de materiais para a análise detalhada

Dos itens contidos no protocolo (etapa de planejamento e pesquisa), os critérios de inclusão e exclusão determinam a triagem e seleção dos documentos previamente salvos (etapa de execução da revisão – Figura 3), podemos destacar que para a análise no *software* StArt, os principais critérios de inclusão para as buscas (não-direcionadas) foram: documentos publicados sobre NPs potencialmente poluidoras dos últimos cinco anos; artigos e capítulos de livros contendo resultados e/ou discussões com análises críticas acerca de NMs no meio ambiente; publicações que consideraram as análises em relação ao solo como compartimento ambiental predominante. Complementarmente, os critérios de exclusão a partir dos resultados das buscas pela CAFE foram: documentos cuja temática central fosse micropartículas (e não nano); artigos e capítulos de livros cuja temática única do estudo tenha sido relacionada a outros compartimentos ambientais (que não o solo), tais como: sedimentos, resíduos e águas (superficial e subterrânea). Isso significa que, foram aceitos artigos que tratavam de outros compartimentos, caso também tratassem do solo; publicações anteriores ao ano de 2016.

Figura 3 - Termo de busca de referências para realização da revisão bibliográfica.



Vale destacar que o programa utilizado (o StArt) auxiliar na organização, exclusão de documentos repetidos, análise e também no ranqueamento dos documentos (com *score* ou pontuação calculada a partir dos critérios determinados pelo usuário). Porém, a seleção final dos artigos a serem inseridos como prioritários nessa revisão foi realizada de maneira manual, com a leitura e organização dos 205 documentos viáveis para a revisão. Por esse motivo, esta análise não é completamente automatizada, não sendo considerada uma revisão bibliográfica sistemática (RBS) e sim, uma revisão bibliográfica não-enviesada.

A eficiência do processo de revisão pode ser melhorada para trabalhos futuros, sendo recomendado que um grupo de pesquisadores realizem a checagem, procedendo a seleção dos documentos e realizando a extração dos dados. No entanto, por se tratar de um projeto inicial e de curto prazo para execução, os cuidados tomados podem ser sumarizados em: realização de protocolos, análises por pontuação do StArt e checagem apenas se o trabalho apresentava dados ou uma análise crítica acerca de NMs no meio ambiente, não os julgando em um primeiro instante.

3.4 Estatística e análises gerais da informação coletada

A princípio, a estatística foi utilizada de forma descritiva visando à compreensão dos trabalhos de pesquisa prática que vêm sendo realizados e como estes dados podem ser associados às características e técnicas que são hoje aplicadas, por exemplo, se destacando: i) as principais áreas de investigação; ii) principais técnicas empregadas; iii) em que regiões cada tipo de estudo tem se mostrado mais consolidado, entre outras peculiaridades. Tais aspectos são, geralmente, utilizados em bibliometrias (metodologias quantitativas para revisão sobre uma temática), mas se mostram particularmente interessantes e podem ser utilizados em revisões quali-quantitativas para que sejam percebidas nuances ou tendências a partir da distribuição (espaço-temporal) da bibliografia analisada.

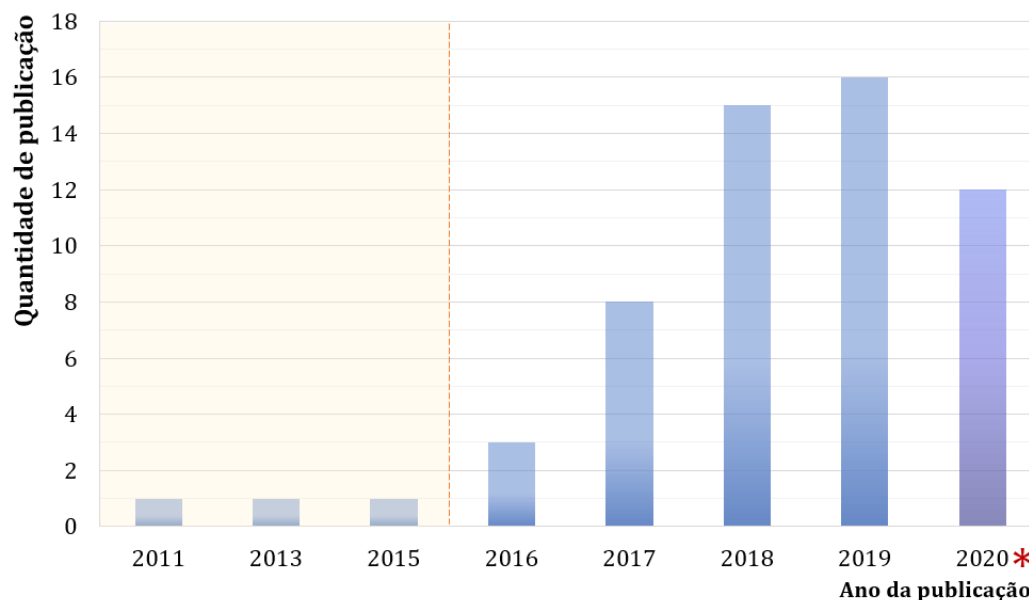
4. Resultados quali-quantitativos da revisão: Descrição dos arquivos analisados

Um destaque especial pode ser dado ao número de publicações que inicialmente foram localizadas mesmo utilizando-se *strings* com o número máximo de combinação de palavras de algumas das bases (458). Cerca de 30 documentos foram prontamente descartados por abordarem o tema referente à micropartículas e não nanopartículas e 25 duplicados.

Em uma segunda busca (focada em remediação, avaliação de riscos ambientais e, em especial, pesquisas brasileiras) foram selecionados mais 102 documentos. Toda a busca realizada nas bases de dados foi registrada e inserida no StArt para ser triado para a leitura a partir da complementação do protocolo de pesquisa no interior do *software* com a definição dos critérios de exclusão e inclusão. Portanto, após a execução do protocolo de pesquisa, os documentos se devem ser analisados para a busca das respostas às questões de pesquisas determinadas.

Como anteriormente mencionado, a revisão foi realizada para o período entre 2016 e 2020. Das 57 publicações selecionadas e analisadas, 54 estavam no período determinado. Observa-se que apesar de parecer que houve uma queda no número de publicações (Figura 4; observe a barra destacada com o asterisco vermelho), provavelmente a pesquisa bibliográfica filtrou uma quantidade menor de documentos para 2020, uma vez que as buscas foram atualizadas no começo do mês de agosto, sendo, portanto, apenas dois terços do ano de 2020.

Figura 4 - Distribuição do número de materiais analisados de acordo com seu ano de publicação.



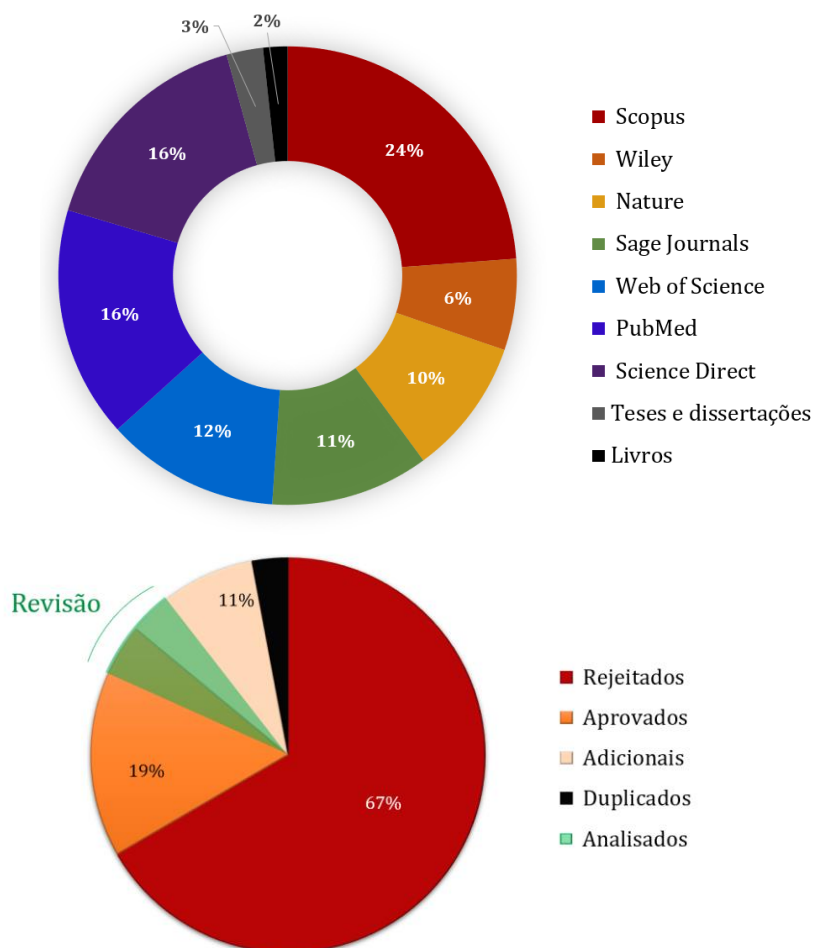
A inserção dos três artigos na revisão (fora desta data específica pré-determinada de 2016 a 2020) pode ser explicada da seguinte forma:

- o primeiro (um artigo de 2011), analisou as atividades antivirais das NPs de prata (para se evitar o enviesamento de artigos relacionados à Covid-19 que dada à urgência da Pandemia se prioriza a rápida liberação de dados, a busca foi realizada sem restrição de data e escolhido aleatoriamente por ser uma publicação *open source*, ou seja, de livre acesso por qualquer pessoa que acesse ao link de publicação). Além disso, se tratava do artigo sobre a temática com maior número de visualização em sua média móvel; cerca de 20.000 visualizações “diárias” e cerca de 70 citações (como pode ser conferido *on-line*);
- o segundo material (de 2013) foi um dos primeiros livros que inserem informações adicionais sobre NPs em ambientes naturais com matéria orgânica (e por ser de livre acesso pela CAFE, diferentemente de muitos livros que foram desconsiderados nessa análise); e
- a terceira publicação (de 2015) se trata de um artigo brasileiro de revisão em colaboração com pesquisadores estadunidenses exatamente sobre a temática deste trabalho.

De maneira geral, os materiais inicialmente analisados ao longo da execução do protocolo da revisão bibliográfico eram compostos por diferentes bases de dados, conforme ilustrado na parte superior da Figura 5. Adicionalmente, pode-se sumarizar que de 560 publicações (458 iniciais da busca principal) e 105 secundárias (da busca complementar), cerca de 8,6 % foram analisados de maneira integral.

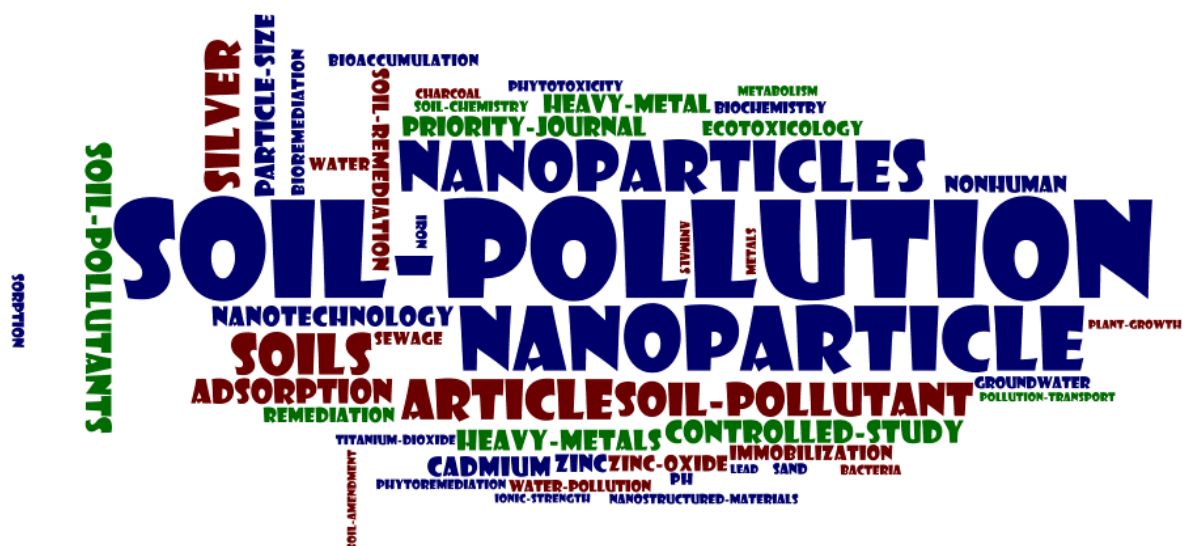
Finalmente, vale destacar que foram analisados 57 documentos, sendo 54 artigos em periódicos e 3 capítulos de livros. Adicionalmente, para a presente revisão, foram considerados documentos considerados diretrizes (legais) ou normas técnicas sobre a temática, bem como plataformas *on-line* de simulação de cenários de avaliação de risco (como pode ser observado no item 5.7).

Figura 5 - Distribuição inicial das bases de dados dos artigos inseridos no StArt para triagem e seleção.



De maneira complementar, muito usual para revisões bibliográficas, a nuvem de palavras extraída a partir das publicações analisadas pode ser visualizada na Figura 6. Note que o tamanho da fonte está diretamente relacionado à frequência com que o termo ocorre nos materiais. Além disso, torna-se possível a verificação de termos que poderiam ser potencialmente utilizados para refinar as buscas nas bases e, vale ressaltar, que essa prática é comum e recomendada quando há poucos artigos disponíveis em uma determinada área de estudo, por esse motivo não foi aplicada nesse trabalho.

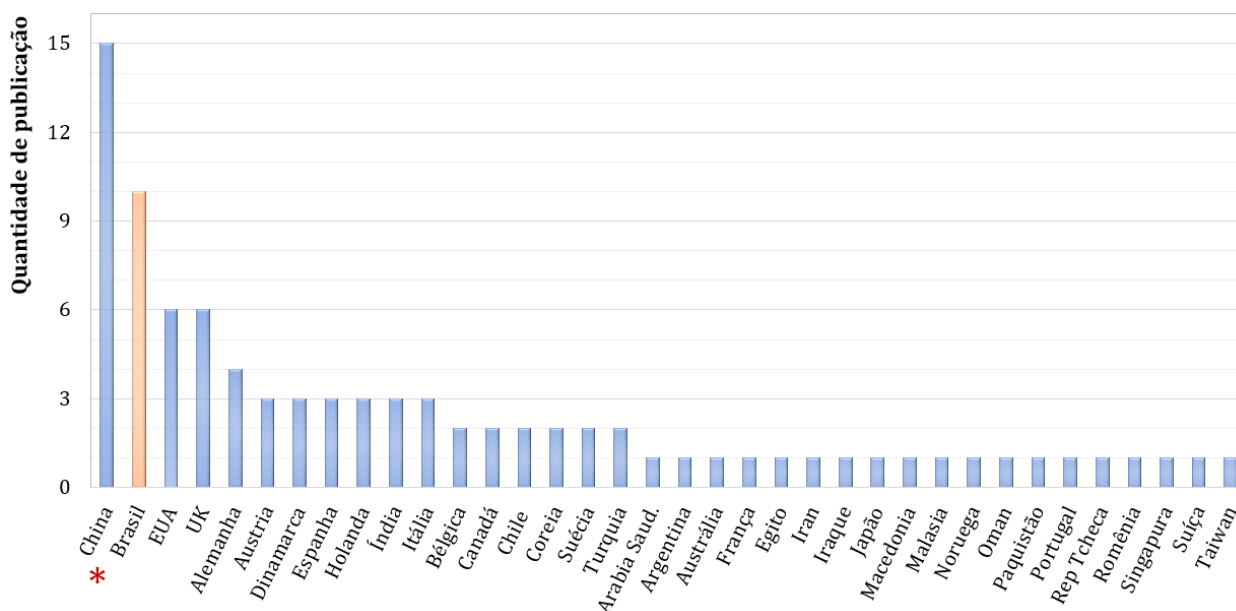
Figura 6 - Nuvem de palavras mais frequentes nos documentos-fontes da presente revisão.



Algumas observações podem ser destacadas sobre a afiliação dos autores das publicações analisadas (Figura 7). A primeira análise que pode ser realizada é que foram consideradas não apenas a primeira afiliação de cada documento, mas todas as afiliações citadas na publicação, portanto, não há 57 publicações no total (somando-se todos as diferentes instituições de origem). Isso foi adotado porque muitas revistas não permitem que a primeira autoria seja compartilhada ainda que os autores tenham trabalhado de forma muito similar e, além disso, consideramos que muitas destas publicações só se tornaram viáveis para a publicação em revistas internacionais exatamente por serem frutos de colaborações entre países distintos.

Apesar de o Brasil figurar com dez artigos publicados, é preciso afirmar que houve uma segunda busca para checar se artigos brasileiros importantes não estavam sendo ignorados, por não ter na *string* de busca principal a palavra “Brazil”. Complementarmente, é importante destacar ainda que apenas duas não eram revisões bibliográficas e isso pode ser entendido como uma não geração de produtos internacionais (artigos em revistas em bases indexadas) a partir de pesquisas investigativas. Ademais, uma referência brasileira foi encontrada na base da *Scielo* na pesquisa complementar.

Figura 7 - Distribuição dos materiais analisados de acordo a afiliação dos autores das publicações.



Como já destacado, muitas dessas publicações são frutos de parcerias internacionais. Um exemplo interessante é a China (maior país com publicação neste assunto): um terço destes documentos trata de colaborações com outros países. Isso pode ser considerado positivo, uma vez que ainda que existam acordos de comércio, sabemos que a circulação de produtos comercializados ocorre sem distinção de fronteiras e isso pode levar a uma cobrança pela regularização das práticas ambientais internacionais associadas à sua produção.

5. Contextualização da Revisão

Nessa seção, estão apresentados um breve resumo do contexto do gerenciamento de áreas contaminada no Estado de São Paulo, conceitos simplificados de contaminação de solos e uma breve contextualização da principal problemática de nanomateriais no Brasil: a falta de leis específicas conhecidas e bem difundidas para se legalizar a utilização de tais partículas.

5.1 Gerenciamento de áreas contaminadas no estado de São Paulo

Uma área contaminada pode ser definida como um local que possui poluição ou contaminação causada pela presença - depositada, acumulada, armazenada, enterrada ou infiltrada - de substâncias ou resíduos de maneira planejada, acidental ou natural (CETESB, 2001). Uma vez presentes em ambientes como solo, sedimentos, rochas e águas subterrâneas, as substâncias podem ser transportadas causando impactos e riscos negativos à saúde e ao bem-estar da população; fauna e flora; qualidade do ar; solo e água; segurança Pública; entre outros bens para proteger. Nesse contexto, uma área industrial abandonada e um antigo local de descarte de resíduos podem ser considerados exemplos de locais contaminados.

Devido ao potencial impacto (ambiental e social) de uma área contaminada, é imprescindível realizar sua gestão de forma eficaz, a partir de um conjunto de medidas que permitam conhecer as características do local e, assim, auxiliar o processo de tomada de decisão e as intervenções adequadamente planejadas. Mondelli (2008) afirma que as investigações de campo ou geoambientais são essenciais para a caracterização e quantificação da contaminação, que são as etapas iniciais para propor planos de remediação e monitoramento. Para otimizar o processo, a CETESB (2001) criou uma metodologia (Gerenciamento de Áreas Contaminadas) atualizada pela Diretiva da CETESB 038/2017/C (CETESB, 2017a).

Os valores orientadores para solos e águas subterrâneas são atualizados no Estado de São Paulo pela Decisão da CETESB (2016) nº 256/2016 (sem menção a nanomateriais ou nanopoluentes) e no contexto nacional, ainda, pela Resolução CONAMA nº 420/2009 (também sem menção aos nanocompostos). Há outras orientações e diretrizes para o procedimento de remediação no Brasil, pela Resolução CONAMA nº 463/2014, mas que também sequer cita os nanomateriais (nem como poluentes, nem como ferramentas para a remediação).

No gerenciamento de áreas contaminadas, é desejável a quantificação dos riscos gerados pela contaminação e como o mesmo poderia ser controlado, considerando a saúde pública e a proteção dos ecossistemas. Nesse contexto, é necessário entender como os contaminantes podem ser transportados no meio para selecionar técnicas economicamente e legalmente viáveis para uma futura remediação. Para isso, podem ser necessários testes de campo e de laboratório, modelagem matemática, interpretação dos resultados e definição das técnicas de remediação mais apropriadas.

Um projeto de remediação deve ser executado pelo responsável legal pela área e acompanhado pelo órgão de controle ambiental para avaliar a congruência da solução de remediação proposta, que deve conter todas as informações levantadas em um diagnóstico desde a fase de identificação de uma potencial contaminação. Depois disso, os procedimentos podem ser implementados e a correção deve ser interrompida apenas após o cumprimento dos objetivos.

O órgão ambiental deve definir o tempo para o monitoramento e isso pode ser um indicador da probabilidade de efetivamente o projeto se tornar bem sucedido. Para a realização das fases mencionadas, é possível armazenar as informações em cadastros específicos, no Estado de São Paulo, existe o Cadastro de Áreas Contaminadas da CETESB, ferramenta que auxilia no planejamento e controle ambiental corroborados pela Instrução Técnica 039 (CETESB, 2017b).

Porém, ressaltamos que o contexto da contaminação por nanopartículas (NPs) não é ainda abordado de forma específica nas legislações e diretrizes vigentes no Brasil. Em muitos casos, os efeitos negativos dos NMs não são evidenciados e dificilmente são reconhecidos antes de causar danos à saúde pública ou prejuízo aos ecossistemas, ou seja, os NMs não são ainda comumente identificados como nanopoluentes. Isso ocorre, em grande parte, pelo fato das técnicas de análise e identificação mais amplamente utilizadas não serem suficientes para detectar estes poluentes.

5.2 Contaminação dos solos

O solo é uma mistura complexa de sólidos inorgânicos e orgânicos, são minerais, ar, água e matéria orgânica que incluem microrganismos, raízes de plantas e outros componentes da biota. Isso torna os processos que ocorrem nesse ambiente, complexos e dinâmicos (WEIL; BRADY, 2017). Microrganismos catalisam reações de intemperismo do solo, e as raízes das plantas

absorvem produtos químicos inorgânicos que alteram a distribuição e a solubilidade dos íons (LEPSCH, 2011).

Embora seja difícil separar os processos do solo, os cientistas que o tomam por objeto de estudo organizaram subdisciplinas que estudam processos físicos, biológicos e químicos, formação e distribuição do solo e dessa forma, existem especialistas que estudam tópicos específicos ou aplicados de inúmeras áreas da ciência do solo (STRAWN; BOHN; O'CONNOR, 2020).

A contaminação de um solo pode ser percebida pela deterioração da sua qualidade, sendo assim, para que haja a confirmação em casos de contaminação difusa, é necessário que os valores de concentração dos parâmetros físico-químicos sejam comparados com os valores de *background* da região.

Aashima e Mehta (2020) destacam que se estima que cerca de 25% dos solos mundiais estão altamente degradados e 44% estão moderadamente degradados. Tal perda na qualidade do solo é atribuída ao aumento da concentração de compostos químicos na matriz porosa. Nesse sentido, a preservação, restauração e recuperação deste recurso natural se faz necessária. Inclusive, os solos são considerados um grande “sumidouro” para NPs (em especial, as manufaturadas ou manipuladas- ENMs), em partes, devido à sua liberação inevitável para o ambiente subterrâneo durante os processos de produção, transporte, uso e descarte (CARBONI et al., 2016; HE; WANG; ZHOU, 2019). Esses elementos críticos incluem as transformações físicas, químicas e biológicas dos nanocompostos que governam a mobilidade, biodisponibilidade, persistência e toxicidade, inclusive nos solos.

A detecção precoce de poluentes no meio pode permitir a mitigação de efeitos prejudiciais, uma vez que o acúmulo de algumas espécies potencialmente tóxicas em solos aráveis e plantas, em concentrações acima dos níveis aceitáveis para a cultura produzida, é um problema encontrado globalmente que pode acarretar riscos à saúde humana e à degradação ou contaminação de ecossistemas.

6. Revisão Bibliográfica

Nessa seção, é apresentada a revisão preliminar acerca da nanotecnologia realizada para essa Monografia, com ênfase nos possíveis efeitos negativos que os nanomateriais podem apresentar quando adentram compartimentos ambientais, em especial os solos naturais.

6.1 Nanotecnologia e a geração de nanopartículas

Esta revisão fornece uma visão geral das diversas publicações reportadas com o intuito de apresentar questões relacionadas ao manejo das mais diversas formas de NPs existentes no meio ambiente. A nanotecnologia é uma área de estudo conhecida desde o século passado, quando foi introduzida por Richard Feynman durante sua famosa palestra “*There's Plenty of Room at the Bottom -An Invitation to Enter a New Field of Physics*” com tradução livre (FEYNMAN, 1959). No entanto, na prática, a nanotecnologia é uma ciência relativamente nova, que consiste no estudo, análise, estruturação, formação, design e operação de materiais em escala nanométrica, cujos produtos resultantes são denominados simplificadaamente de “nanomateriais”.

A nanotecnologia apresenta múltiplas aplicações em outras ciências e tecnologias, reúne diversas áreas científicas e é favorecida por abordagens interdisciplinares. Adicionalmente cabe destacar que houve vários desenvolvimentos revolucionários no campo de aplicação e controle. Por mais de uma década, as nanotecnologias têm atraído o interesse da área industrial e do meio científico em todo o mundo, uma vez que a manipulação da matéria em escala nanométrica abre novas possibilidades em diversos campos de materiais, como na medicina, agricultura e torna latente o ensejo por um desenvolvimento mais ambientalmente sustentável (LARUE et al., 2018).

De forma geral, grande parte dos ENMs está surgindo no mercado global. Os ENMs podem ser encontrados em praticamente todos os produtos manipulados: nanoagroquímicos, bens de consumo, cosméticos, produtos de saúde, medicinais (como, por exemplo, fármacos, germicidas e nanorobôs), equipamentos esportivos (como, por exemplo, em roupas esportivas para evitar o “mau” odor dos usuários), tintas, plásticos e eletrônicos, entre tantos outros (HANSEN, 2017; SANGANI et al., 2018). Assim, os nanomateriais com suas muitas formas diferentes são usados não apenas em aplicações de alta tecnologia, como a da informação, mas também em itens do dia-a-dia, como alimentos e embalagens de alimentos, cosméticos, plásticos e borrachas, roupas

e muitos mais para os quais os seres humanos podem ser expostos diretamente durante sua utilização e os ecossistemas (mais intensamente) após o uso e descarte dos materiais (ABBAS et al., 2020).

A União Europeia (EU) adotou uma definição de nanomaterial em 2011 (Recomendação 696 / 2011/EU) apesar de haver citações em projetos realizados desde 2005/2006. De acordo com esta Recomendação (EU, 2011), corroborando com padrões internacionais, um "nanomaterial" pode ser descrito como um material natural, 'incidental' (não planejado) ou manufaturado contendo partículas, no estado não ligado ou como um agregado ou aglomerado onde, para 50% ou mais das partículas no número de distribuição de tamanho, uma ou mais dimensões externas está na faixa de tamanho entre 1 nm e 100 nm (RC 696/2011/EU). O documento traz que em derrogação do anterior, os fulerenos, grafeno e nanotubos de carbono de parede simples com uma ou mais dimensões externas abaixo de 1 nm devem ser considerados também nanomateriais. Desta forma, note que 1 nm corresponde a 1.10^{-9} m e assim, um nanomaterial apresenta dimensões inferiores a 1.10^{-7} metros (1.10^{-7} ou 100 nm).

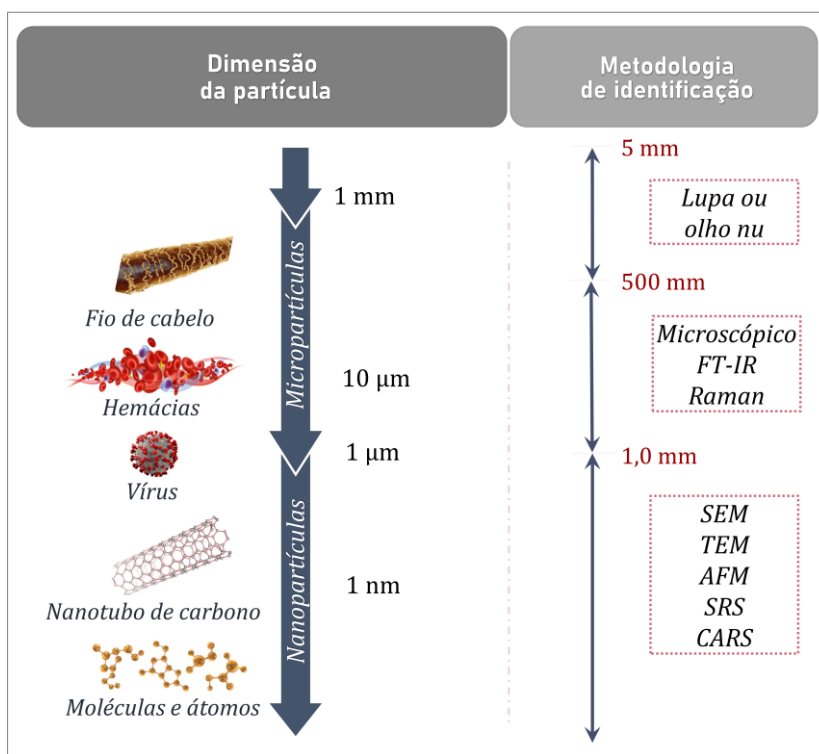
Em algumas situações, NPs aglomeradas ou agregadas podem exibir as mesmas propriedades que as partículas não-ligadas. Além disso, pode haver casos durante o ciclo de vida de um nanomaterial em que as partículas são liberadas apenas como aglomerados ou agregados. Para abarcar tais condições, a definição na Recomendação 696 (EU, 2011) explicita que essa terminologia (*nanomateriais* ou *nanopartículas*) deve, portanto, incluir também partículas em aglomerados ou agregados sempre que as partículas constituintes estiverem na faixa de tamanho 1 nm a 100 nm.

A definição de NMs geralmente é usada para identificar materiais para os quais disposições especiais podem ser aplicadas (e.g., para avaliação de risco ou rotulagem de ingredientes). Corroborando com as definições de NMs apresentadas, a Organização Internacional de Padronização (ISO - *International Organization for Standardization*) define o termo '*nanomaterial*' como sendo um "material com quaisquer dimensões externas na nanoescala ou tendo estrutura interna ou estrutura de superfície na nanoescala (ISO/TR 11360:2010 *Nanotechnologies - Methodology for the classification and categorization of nanomaterials*; norma internacional em tradução livre: *Nanotecnologia – Metodologia para a classificação e categorização de nanomateriais*)". Infelizmente, as normas da ISO não estão disponíveis nem

mesmo pelas redes e bancos de materiais para pesquisas no Brasil, por isso não foi possível discutir e checar as questões relacionadas.

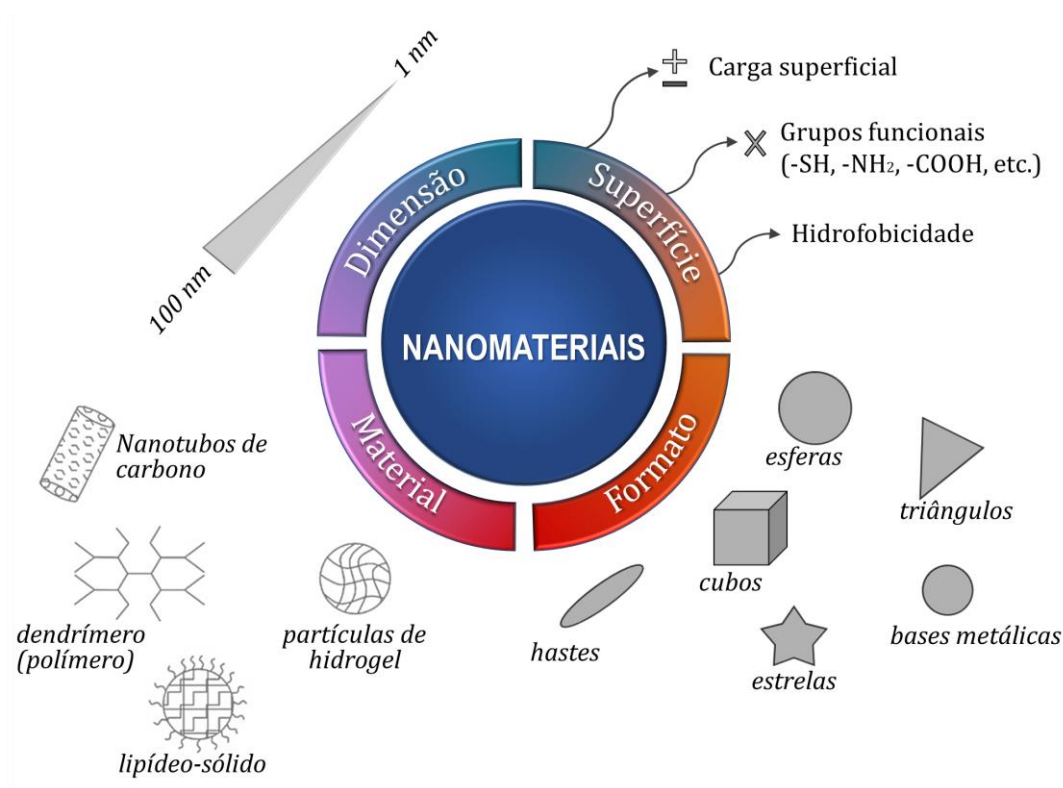
Sendo assim, em síntese, as nanopartículas são materiais que comumente possuem dimensão na faixa de tamanho entre 1 e 100 nm e que podem ser classificados em diferentes categorias com base em suas propriedades, formas ou tamanhos (KHAN; SAEED; KHAN, 2019; ABBAS et al., 2020). Sendo as aplicações múltiplas, os diferentes grupos de nanopartículas incluem: i) fulerenos e nanotubos (carbono); ii) partículas metálicas; iii) materiais cerâmicos; e iv) nanoproductos poliméricos. Os nanocompostos possuem propriedades físicas e químicas únicas devido à sua alta área de superfície e tamanho em nanoescala (KHAN; SAEED; KHAN, 2019). A Figura 8 exibe um esquema comparando diferentes objetos nas escalas micrométrica a nanométricas para que se torne mais palpável o entendimento da dimensão de um nanomaterial.

Figura 8 - Divisão básica e principais técnicas de identificação de partículas, sendo: FT-IR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier; Raman - Espectrômetro Raman; SEM ou MEV - microscopia eletrônica de varredura; TEM - microscopia eletrônica de transmissão; AFM - microscopia de força atômica; SRS - microscopia de espalhamento Raman estimulada; CARS - Espalhamento Raman anti-Stokes coerente.



Destaca-se que as NPs presentes no meio podem ser detectadas qualitativa e quantitativamente utilizando-se sensores ópticos devido à sua natureza química, tendo sua estrutura de ligação evidenciada na amostra e cujas propriedades ópticas permitem a estimativa da concentração de um analito específico. Técnicas como o espalhamento Raman fluorescente e intensificado por superfície são sensores ópticos relativamente comuns que usam macromoléculas biológicas e óxidos metálicos reduzidos da estrutura para o reconhecimento de íons metálicos em matrizes diversas, em especial na água superficial ou no solo. O nanomaterial pode variar grandemente (Figura 9) a depender de sua forma, tamanho, característica de superfície (por exemplo, se apresenta carga ou se há revestimento, se possui grupos funcionais ligantes, entre outros) e formato.

Figura 9 - Principais características de um nanomaterial.

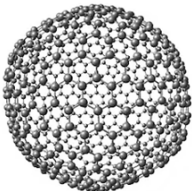
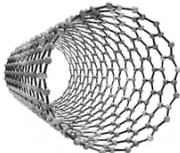
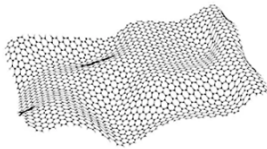
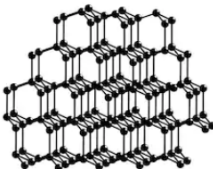


Fonte: Modificado de Turan et al. (2019)

Quando analisados quanto à sua fonte de origem, os NMs podem ser genericamente separados em três tipos (como praticamente todos os contaminantes estudados hoje): i) os materiais que ocorrem naturalmente uma vez que são formados e liberados no meio ambiente como resultado de processos naturais como intemperismos (erosão), fogos naturais, excretas de microrganismos

e erupções vulcânicas; ii) materiais não produzidos e/ou liberados intencionalmente que abrangem materiais que são produzidos como um subproduto de um processo industrial intencional, como coprocessamentos diversos e combustão de materiais; e iii) os manipulados ou fabricados, que incluem uma ampla gama de compostos que são nano-habilitados intencionalmente tanto para pesquisa quanto diretamente de aplicações comerciais (estruturas, em geral, bem definidas). Na Figura 10, podem ser observadas algumas características simplificadas dos nanomateriais de acordo com as diretrizes da ISO, EU, OECD e EPA considerando suas dimensões, com apresentação de ao menos um representante de cada grupo.

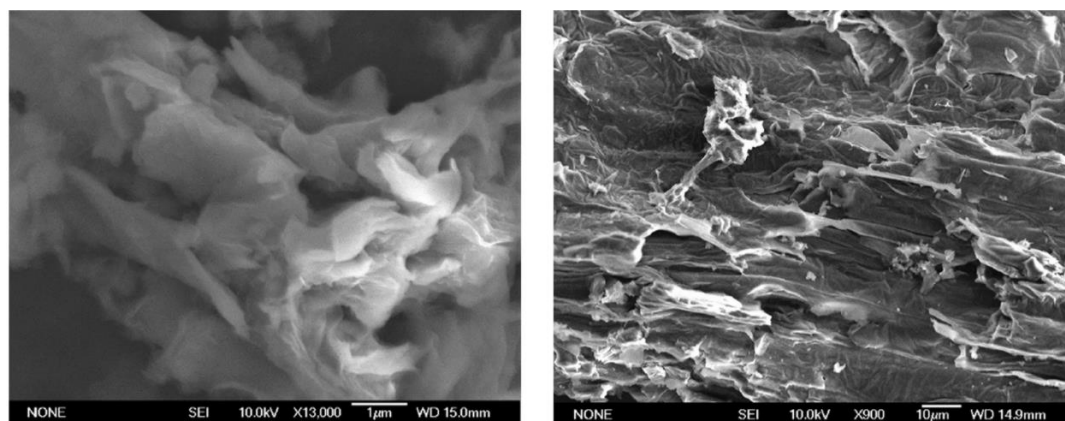
Figura 10 - Algumas estruturas de NMs características de acordo com a dimensão que sua partícula apresenta.

Estrutura	Nanomateriais
0D – Zero dimensional 	⇒ Partículas coloidais; ⇒ Pontos quânticos (QD); ⇒ Nanoclusters/nanoagregados; ⇒ Ex: nanopartículas de Au, Ag, fulerenos, etc.
1D – Unidimensional 	⇒ Nanofibras e nanotubos; ⇒ Fibras poliméricas; ⇒ Ex: nanotubos de carbono (parede simples).
2D – Bidimensional 	⇒ Nanocobertura; ⇒ Nanopelículas poliméricas; ⇒ Monocamadas e películas multicamadas; ⇒ Ex: grafeno.
3D – Tridimensional 	⇒ Materiais nanoestruturados; ⇒ Cristais multifacetados; ⇒ Nanoesferas, nanobobinas e nanoflores; ⇒ Ex: diamante (nano).

Fonte: Adaptado de EPA (2017) *on-line*.

As características morfológicas dos NMs podem ser consideradas de grande interesse durante as análises dos materiais, pois a morfologia influencia a maioria das propriedades dos nanocompostos. Existem diferentes técnicas de caracterização para estudos morfológicos, mas técnicas microscópicas como a Microscopia Óptica Polarizada (POM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, ou a sigla comumente utilizada em inglês SEM) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) são as mais utilizadas para obtenção das informações acerca dos materiais em nível nanoescalar. Na Figura 11, é possível visualizar uma SEM que revelou a forma de “flocos” característica das nanopartículas de grafeno (nGOx).

Figura 11 - Morfologia de nGOx observada em imagens SEM.



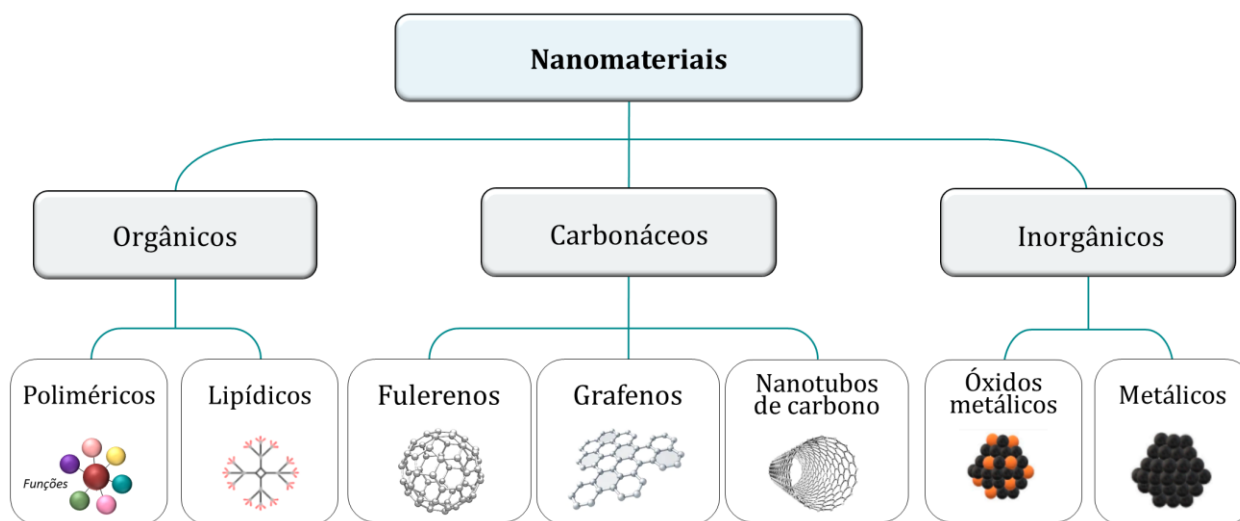
Fonte: Baragaño et al. (2020). Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-58852-4/figures/1>.

Os NMs podem ser agrupados de diversas formas, sendo uma delas que separam as NPs em bem definidas e indefinidas (OECD *on-line*). As NPs bem definidas incluem formas monodispersas em composição, tamanho, massa, forma, superfície química e flexibilidade. Os NMs não-definidos são aqueles disponíveis em formas dispersas agregadas, dependendo de sua composição, massa, dimensão e forma. A primeira classificação se baseia no arranjo tradicional da tabela periódica, associada às propriedades de condução, que incluem metais, metaloides e compostos inorgânicos como óxidos metálicos e calcogênios metálicos que seriam os materiais de conformação mais rígida. Outro tipo de materiais mais flexíveis, não condutores de eletricidade, com propriedades isolantes e que formam ligações covalentes semelhantes a estruturas orgânicas, são os materiais constituídos por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

Os fulerenos são NMs constituídas por carbono que podem entrar no meio ambiente como consequência de processos naturais e atividades humanas, por exemplo. As maiores

concentrações foram encontradas nas proximidades de locais de combustão, como uma usina a carvão e um incinerador, sugerindo que as NPs podem ser produzidas de forma não intencional durante os processos de combustão e atingiriam o solo por meio de deposição atmosférica (CARBONI et al., 2016). As NPs metálicas são produzidas a partir de diferentes tipos de metais, como ouro, ferro, platina ou óxidos metálicos. Os nanocompostos de metais como os de chumbo, mercúrio e estanho apresentam estabilidade e rigidez considerável, o que eventualmente torna sua degradação não facilmente alcançável, o que pode causar toxicidades ambientais. Na Figura 12, está apresentado um exemplo de classificação simplificada de NMs manufaturados (ENMs).

Figura 12 - Um exemplo de classificação de NMs manufaturados por suas propriedades físico-químicas.



Fonte: Adaptado de Teleanu et al. (2018).

Em suma, os NMs apresentam uma alta proporção de área superficial por volume em comparação com materiais de tamanho convencional o que, em geral, proporciona uma maior reatividade. Como resultado, os nanoproductos (*e.g.*: nanopartículas de prata e ferro) podem apresentar vantagens adicionais em comparação com seus equivalentes em massa (com outras dimensões) em muitas aplicações, mas, na prática, a área de superfície alta para área de volume também pode implicar em um risco ambiental potencialmente alterado (BOLLYN et al., 2018; KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

Os NMs mais utilizados e caracterizados são aqueles sintetizados a partir de íons como o de prata – AgNPs – (BOLLYN et al., 2018) provavelmente devido às suas propriedades físicas (condutividade), química (estabilidade) e biológica (atividade catalítica e antimicrobiano). Em especial, poderia ser citado o desenvolvimento de materiais como tecidos sintéticos com

propriedades antivirais, o que garantiria a eliminação de vírus como o *Influenza SarsCov2* (GALDIERO et al., 2011; BALAGNA et al., 2020), que utiliza NMs combinados em um tecido 100% sintético. De forma geral, devido à ampla gama de aplicações em campos industriais, os NMs projetados (ENMs) têm um alto potencial para entrar no solo (XU et al., 2019) e nos reservatórios aquosos (águas superficiais e subterrânea).

No contexto brasileiro, não foram localizadas legislações de controle das NPs e NMs projetados no meio ambiente. No entanto, tem-se a publicação de uma Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (RDC - ANVISA nº 69/2016) aprovando o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre a lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Mais especificamente, há apenas a proibição de usos de partículas em sistemas pulverizáveis (que dispersam partículas no ar) e a restrição do nanomaterial apresentar tamanho médio da partícula primária superior a 80 nm, pureza do produto superior a 98% e o não-revestimento de partículas.

Os NMs estruturados (referenciados nesse texto como nano-habilitados ou ENMs) podem ser artificiais e planejados, sendo cada vez mais utilizados em inúmeros produtos e processos industriais devido às suas propriedades físico-químicas exclusivas. As aplicações incluem, por exemplo o desenvolvimento de medicamentos, diagnóstico precoce e terapia para doenças crônicas, além de áreas ambientais, como a remediação ambiental. Levando em consideração as vantagens que os NMs oferecem, processos produtivos estão sendo desenvolvidos para fabricar NMs híbridos com maior eficiência, seguido de menor toxicidade ambiental (AASHIMA; MEHTA, 2020).

As micropartículas tais como microplásticos e contaminantes de preocupação emergente, possuem maior dimensão em sua forma e apresentam características que por vezes diferem das nanoformas, sendo assim, são comumente tratados separadamente (OECD, 2017). Nesse trabalho, as mesmas não serão abordadas.

6.2 Nanopoluentes: nanomateriais no meio ambiente

Os NMs podem ter propriedades técnicas únicas, entretanto, por outro lado, seu perfil toxicológico e sua interação com o meio ambiente podem diferir significativamente considerando o mesmo material em partículas de tamanho maior (KHAN; SAEED; KHAN, 2019). De forma simplificada, o rápido desenvolvimento da nanotecnologia e a incorporação de NPs em uma ampla gama de produtos causam a liberação de nanopoluentes no meio ambiente que não são sequer mensurados e controlados. Os materiais nanoestruturados podem ser categorizados a partir de suas formas e propriedades, uma vez que apresentem uma de suas dimensões em escala nanométrica.

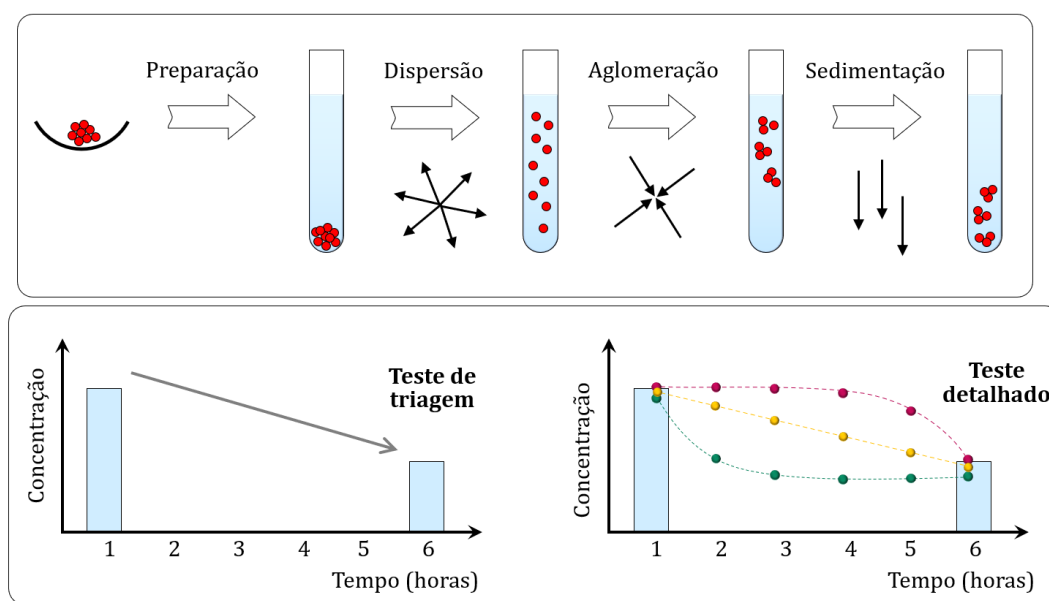
Em alguns casos, os nanomateriais podem ser usados em produtos em que entrariam no ambiente como NPs, como, por exemplo, NPs de sílica usadas como lubrificantes sólidos, fulerenos adicionados a cosméticos, NPs de metais e óxidos de metais injetados para remediação de águas subterrâneas como citado nas diretrizes da EPA (2011; 2015). Em outros casos, NMs fabricados podem ser incorporados em produtos de consumo como compostos ou misturas que provavelmente seriam inicialmente liberados para o meio ambiente em uma forma encapsulada (por exemplo, compostos de nanotubos usados para fazer pneus, raquetes de tênis e telas de vídeo). A forma dos NMs liberados (durante a fase de produção, no uso ou no descarte de materiais) é uma consideração importante para a avaliação e previsão de riscos.

Podemos destacar que as aplicações generalizadas da nanotecnologia em produtos industriais nos últimos anos levaram ao aumento da liberação de NPs para o meio ambiente (LARUE et al., 2018; WANG et al. 2019). Schaeffer et al. (2016) ressaltam que existem mais de 100.000 substâncias químicas atualmente disponíveis comercialmente, que, parcialmente acabam nos solos, seja intencionalmente (como ocorre com pesticidas e biocidas) ou não. A resposta tóxica no solo torna-se ainda maior se considerarmos produtos como nanopartículas ou nanomateriais projetados (*e.g.*: nanopartículas de prata) que podem entrar no solo, por exemplo, com aplicação de lodo de esgoto onde esses materiais se acumulariam (SCHAEFFER et al., 2016).

OECD (2017) apresenta diretrizes relacionadas aos testes de dispersão e estabilidade de nanomateriais em meios porosos (por meio de simulação). Há a separação de fases, resultante da dispersão, aglomeração e sedimentação das partículas, podendo haver medições de concentração de partículas na parte superior do sobrenadante de forma fracionada ao longo de todo o

experimento (Figura 13). Nota-se, como ponto negativo, que os testes iniciais são recomendados na forma de um procedimento de dispersão, aglomeração (floculação) e sedimentação em frascos de centrífuga de 50 mL, de forma similar a ensaios de tratabilidade de água e efluentes (em bancada e condições controladas). Porém, dificilmente esta realidade vai ser observada na dinâmica em meios porosos reais, com maior interação entre diferentes componentes presentes (orgânicos e inorgânicos) e da sorção que ocorre entre componentes existentes na solução aquosa e os materiais que compõe a estrutura do meio.

Figura 13 - Modelo esquemático do ensaio (parte superior) e possível resultado da triagem e do teste detalhado (parte inferior). A linha vermelha representa um nanomaterial que tem uma pequena diferença de densidade em relação à água, ele se aglomera, mas se sedimenta de forma lenta. A linha amarela representa um nanomaterial que se aglomera e se estabelece continuamente. E por fim, a linha verde representa um nanomaterial que se aglomera e sedimenta rapidamente (alta densidade) ou um nanomaterial heterogêneo que contém duas frações diferentes.

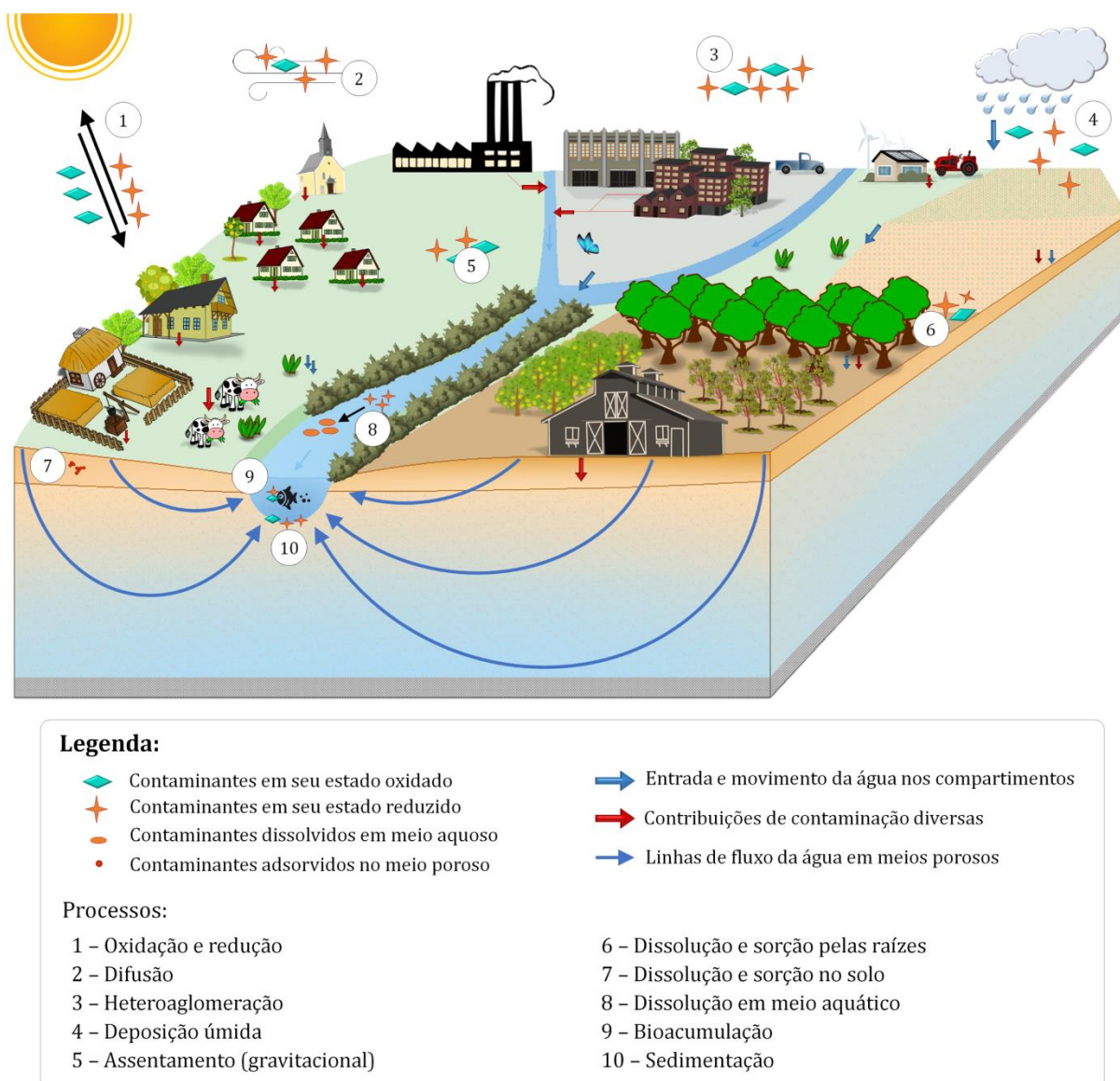


Fonte: Modificado de OECD (2017).

Os materiais nanoestruturados (ENMs), ou seja, não necessariamente em seus estados naturais, como encontrados originalmente na natureza e apenas separados (purificados), mas também projetados e/ou manipulados por processos produtivos industriais, como, por exemplo, minerais de argila, hidroxiapatita, quitosana, zeólita e outros, são utilizados no desenvolvimento de insumos a serem usados no solo e/ou aplicação foliar (ZHANG et al., 2019a; USMAN et al., 2020).

Dentro dos compartimentos naturais, as partículas podem ser consideravelmente alteradas por meio de várias transformações dinâmicas que modificam o comportamento, o destino e a toxicidade desses materiais (Figura 14).

Figura 14 - Desenho esquemático da complexa dinâmica dos processos hidrológicos, hidrogeológicos e biogeoquímicos relacionados à contaminação ambiental (representação sem escala).



Fonte: Autoria própria; adaptado de Abbas et al. (2020).

A via de entrada mais importante das nanopartículas no ambiente é frequentemente relatada como sendo o lançamento de águas residuárias tratadas ou não tratadas e destinação de resíduos sólidos, incluindo o lodo de esgoto (ABBAS et al., 2020), além da utilização em produtos para agricultura (fertilizantes e inseticidas) e/ou como ferramenta na remediação de solos

contaminados (KAH, WENIGER, HOFMANN, 2016; IAVICOLI et al., 2017; USMAN et al., 2020). Tal como acontece com muitos contaminantes ambientais, as fontes difusas de NMs são as mais difíceis de controlar e provavelmente representarão uma fração significativa das emissões de NPs para o meio ambiente. A dificuldade em se estabelecer monitoramentos ambientais pode ocorrer devido à dificuldade analítica das pequenas partículas ou ainda da não-normatização dos procedimentos de forma divulgada e consolidada.

As interações nas interfaces complexo orgânico-inorgânico e organo-mineral-biota afetam profundamente os processos físico-químicos e biológicos, como migração, transformação e dispersão, afetando a disponibilidade de nutrientes e a toxicidade de compostos (XU et al., 2013).

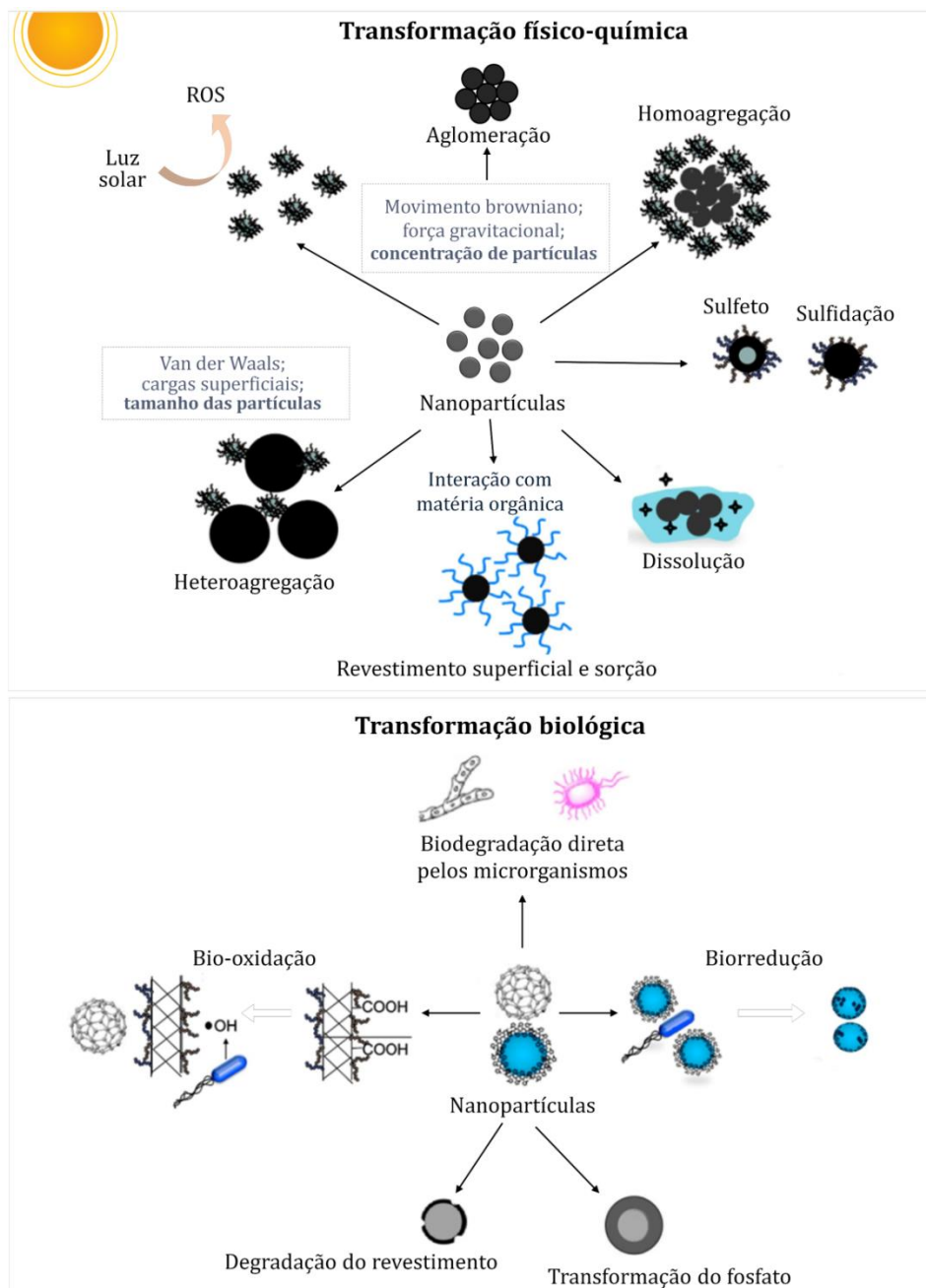
De acordo com as diretrizes do Conselho Nacional de Pesquisa dos Estados Unidos (US-NRC), as propriedades relacionadas às transformações físicas, químicas e biológicas dos ENMs que governam a mobilidade, biodisponibilidade, persistência e toxicidade de NMs devem ser considerados ao estimar os riscos à saúde e a segurança ambiental (NRC, 2012).

Os principais processos relacionados à contaminação e à mobilidade de contaminantes no meio ambiente perpassam diversos componentes ambientais e podem interagir, sofrendo transformações físicas, químicas e biológicas. A Figura 15 apresenta vários processos envolvidos no destino das NPs no solo, sendo que esses controlam sua reatividade, mobilidade, estabilidade e toxicidade após sua liberação.

Entre esses processos de transformação, predominam os aglomerados e/ou desaglomerados, dissolução e/ou sedimentação, adsorção, reações redox, reações fotoquímicas e mediadas biologicamente. Todas essas transformações estão interconectadas, isto é, NPs que sofrem íons de liberação do processo de dissolução que podem ser adsorvidos em coloides naturais, combinados com ligantes, depositados seguidos pelo processo de aglomeração. De maneira genérica, as transformações físicas, químicas e biológicas são os principais processos na atmosfera, nos ambientes aquáticos e terrestres. Abbas et al. (2020) pontuam que outros processos, como reações fotoquimicamente induzidas, biodegradação e biomodificações, também desempenham um papel determinante no processo de regulação da estabilidade, destino e toxicidade das nanopartículas.

Apesar de muitos mecanismos de liberação de NPs serem possíveis, incluindo a deposição úmida de partículas da atmosfera e atrito de produtos contendo NMs, o lançamento NMs pelo descarte de resíduos sólidos e lançamento de efluentes líquidos (intencionais ou não; ao longo da produção, utilização ou ao final da sua vida útil) parece figurar entre os principais desafios no monitoramento desses materiais.

Figura 15 - Representação das principais transformações dos ENMs.

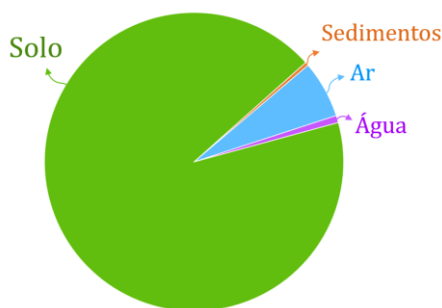


Fonte: Modificado de Abbas et al. (2020).

Os efeitos da concentração das partículas na entrada do sistema, o tamanho da partícula e a presença/ausência de revestimento de superfície pode implicar em alterações no transporte e retenção de NPs como, por exemplo, de prata (AgNPs), sistematicamente avaliado por He, Wang e Zhou (2019).

De forma latente, há uma lacuna no conhecimento sobre o destino, os efeitos e a biodisponibilidade de NPs, como por exemplo, de óxidos metálicos (óxido de zinco - ZnO) no solo (MOGHADDASI et al., 2017). Além disso, pouco se sabe sobre os efeitos das propriedades do solo nos efeitos a longo prazo das NPs nas plantas (mesmo quando tais elementos são resíduos de outros processos) e muitas dúvidas ainda são levantadas pelos pesquisadores acerca da entrada dos nanocompostos nas cadeias alimentares. Na Figura 16, pode ser visualizada uma divisão possível dos ENMs nos principais compartimentos ambientais, sendo a maior parte localizada no solo (mais de 90% dos materiais que são liberados no meio ambiente), que de acordo com a plataforma NanoInfo (CEIN, 2020; *on-line*).

Figura 16 - Distribuição final aproximada dos ENMs (em massa) nos compartimentos ambientais.



Fonte: Traduzido de NanoInfo *on-line* (https://nanoinfo.org/mendnano/assets/img/mass_dist.png).

Adicionalmente, colóides naturais, frações orgânicas e minerais, poderiam interagir com as NPs de forma a influenciar à sua partição em sistemas naturais de solo, uma vez que a matéria orgânica particulada (composta por raízes e outros materiais) aumentaria a probabilidade de sorção de NPs (WANG et al., 2019). Este mecanismo não é bem estudado, sendo mais comuns os estudos considerando as frações transformadas em soluções aquosas contendo a matéria orgânica dissolvida. Desta forma, existem poucos dados sobre o destino e o comportamento das NPs no compartimento solo, visto que a maioria das pesquisas foi realizada no sistema aquático. Na verdade, o comportamento das NPs nos solos tem sido principalmente deduzido de estudos em suspensões de solo.

6.3 Nanomateriais e suas aplicações em solos

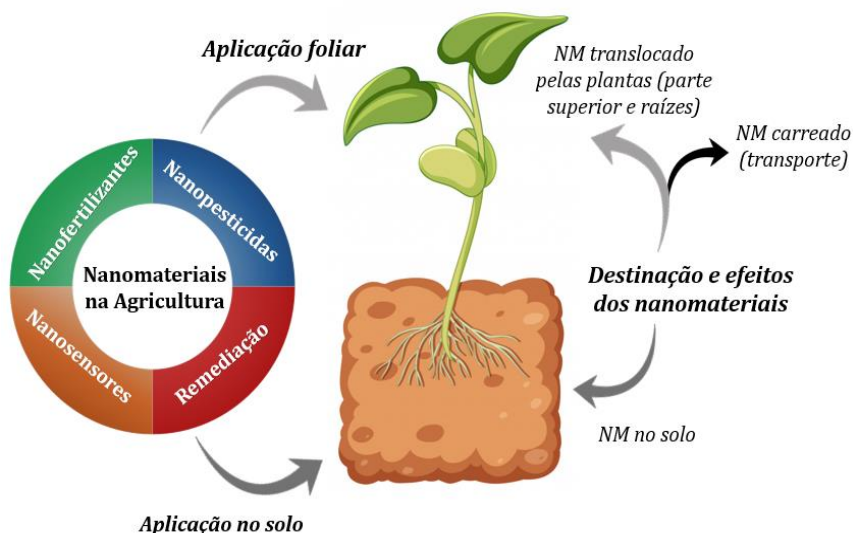
Após a liberação no solo, o comportamento das NPs (dissociação, toxicidade e risco) para organismos em solo natural é pouco caracterizado (ALVES et al., 2019). De certa forma, a preocupação é que as mesmas características que tornam as NPs interessantes do ponto de vista da aplicação tecnológica tornem tais elementos indesejados quando atinge qualquer dos compartimentos do meio ambiente, pois seu pequeno tamanho facilita a difusão e o transporte no meio aquoso mesmo no meio poroso.

Uma vez inseridos no solo, os NMs podem afetar a qualidade deste compartimento e o crescimento de plantas, por seus efeitos na liberação de nutrientes em solos-alvo, biota do solo, matéria orgânica do solo e respostas morfológicas e fisiológicas das plantas (USMAN et al., 2020). Experimentos de sorção e degradação indicaram que o impacto das formulações, tanto nano quanto comerciais, sobre o destino do nanomaterial pode ser significativo e tende a ser maior em solos com baixo teor de matéria orgânica (KAH; WENIGER; HOFMANN, 2016).

A matéria orgânica do solo (MO) pode ser um fator crucial em relação aos efeitos substanciais na destinação e no comportamento dos nanometais, principalmente por meio da adsorção e estabilização destes materiais (LEI et al., 2018; TURAN et al., 2019). Complementarmente, a decomposição de resíduos orgânicos e a produção de composto podem ser um aspecto significativo combinado à nanotecnologia aplicada ao solo; no entanto, o assunto ainda está inconcluso uma vez que não há muitos resultados apresentados até o momento.

Na Figura 17 é possível observar os quatro grandes grupos de aplicação considerando o solo como receptor direto da utilização de NMs (e não apenas considerando o solo como repositório final de compostos). A agregação é o principal processo físico que ocorre espontaneamente quando os NMs são introduzidos no ambiente do solo (IAVIACOLI et al., 2020; ABBAS et al., 2020). A agregação reduz a área de superfície disponível dos NMs, o que afeta sua reatividade. Além disso, o aumento no tamanho do agregado diminuirá sua mobilidade em meios porosos, o que afetará a reatividade e o comportamento dos NMs (KAH; WENIGER; HOFMANN, 2016).

Figura 17 - Nanomateriais utilizados como insumos na agricultura e na remediação de solos contaminados podem ser translocados por plantas em processos de fitoextração, em especial considerando nanometais.



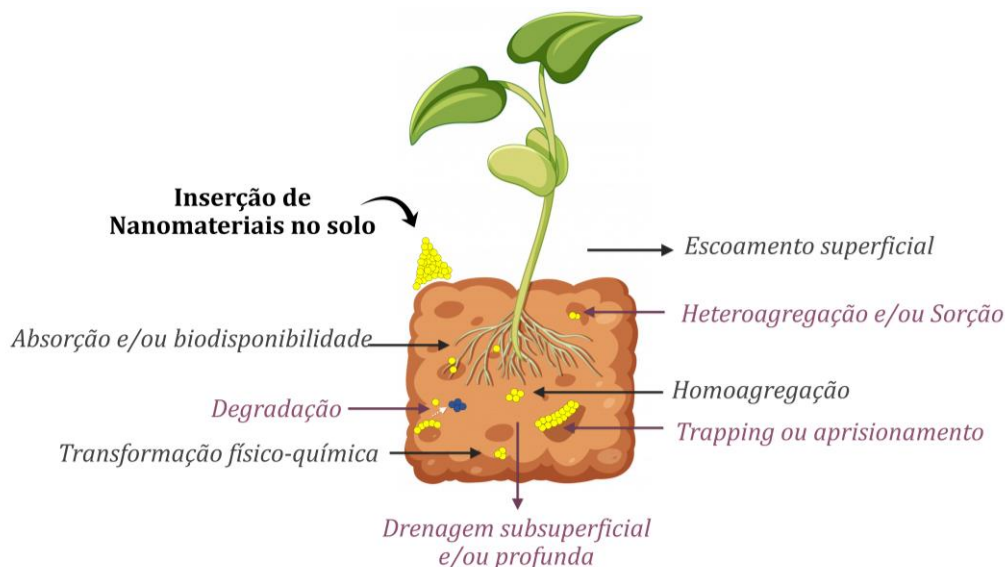
Fonte: Modificado de Usman et al. (2020).

Na Figura 18 estão representados alguns dos principais processos de transporte e mobilidade de contaminantes no solo que são inerentes à inserção dos nanoproductos nesse compartimento. Nota-se que a inserção de materiais (entrada no sistema solo) é considerada hipoteticamente como uma massa homogênea de NPs, o que, por certo, se afasta do que ocorre na realidade.

Existem, portanto, duas formas distintas de agregação: homoagregação entre os mesmos nanomateriais e heteroagregação entre nanomateriais e outra partícula no ambiente (heteroagregação), por exemplo, coloides naturais (VAN KOETSEM et al., 2017; IAVIACOLI et al., 2018). A heteroagregação é geralmente mais importante do que a homoagregação porque a maior concentração de partículas ambientais do que os nanomateriais irão favorecer a heteroagregação, especialmente na região de pH entre os pontos de carga zero do coloide natural e nanomateriais (WANG et al., 2019). Logo, é importante destacar que ao entrar no solo, os nanomateriais podem sofrer transformações físicas, químicas e/ou biológicas dependendo de sua natureza e de suas interações com diversos componentes do solo (orgânicos e inorgânicos).

Assim, ressalta-se que desenvolvimento sustentável das aplicações nano-habilitadas direcionadas aos solos ainda não é uma realidade, apesar do seu uso estar em foco com as quatro classes de materiais e/ou aplicações já citadas: nanopesticidas, nanofertilizantes, nanossensores e nanorremediação.

Figura 18 - Desenho esquemático da inserção de nanomateriais em solos, com a indicação dos principais processos que comumente ocorrem.



Fonte: Modificado de Usman et al. (2020).

As seções a seguir estarão subdivididas, portanto, em: aplicações à agricultura; utilização de nanomateriais em remediação de solos contaminados; e por fim, uma breve análise dos riscos destacados pelos pesquisadores, bem como eventuais lacunas acerca dos questionamentos e conclusões discutidas.

6.3.1 Nanomateriais na agricultura

Os nanomateriais têm ainda muitas versões e aplicações potenciais na agricultura para aumentar a produtividade das culturas, melhorando a química (fertilidade) do solo. Podem ser destacados os vários desenvolvimentos industriais no campo de: nanofertilizantes, nanopesticidas, nanobiossensores e remediação nano-habilitada de solos contaminados (USMAN et al., 2020).

Países com elevada produção agrícola, como o Brasil, a ampla gama de aplicações possíveis da nanotecnologia na agricultura, pode se tornar um particular risco devido ao desenvolvimento de novos nanoagroquímicos em prol do aumento de produtividade; especialmente no período atual, em que agrotóxicos estão sendo liberados rapidamente, mesmo contrariando restrições internacionais. Portanto, a viabilidade econômica dos nanocompostos ainda precisa ser estudada e apresentada, baseada em evidências, para uma agricultura sustentável e lucrativa para a realidade de cada país, mas principalmente considerando questões sociais (aplicações manuais

de insumos), questões econômicas (produção alimentar baseada em agricultura familiar) e geoclimáticas (que podem alterar a persistência, ecotoxicidade e mobilidade de materiais no meio ambiente).

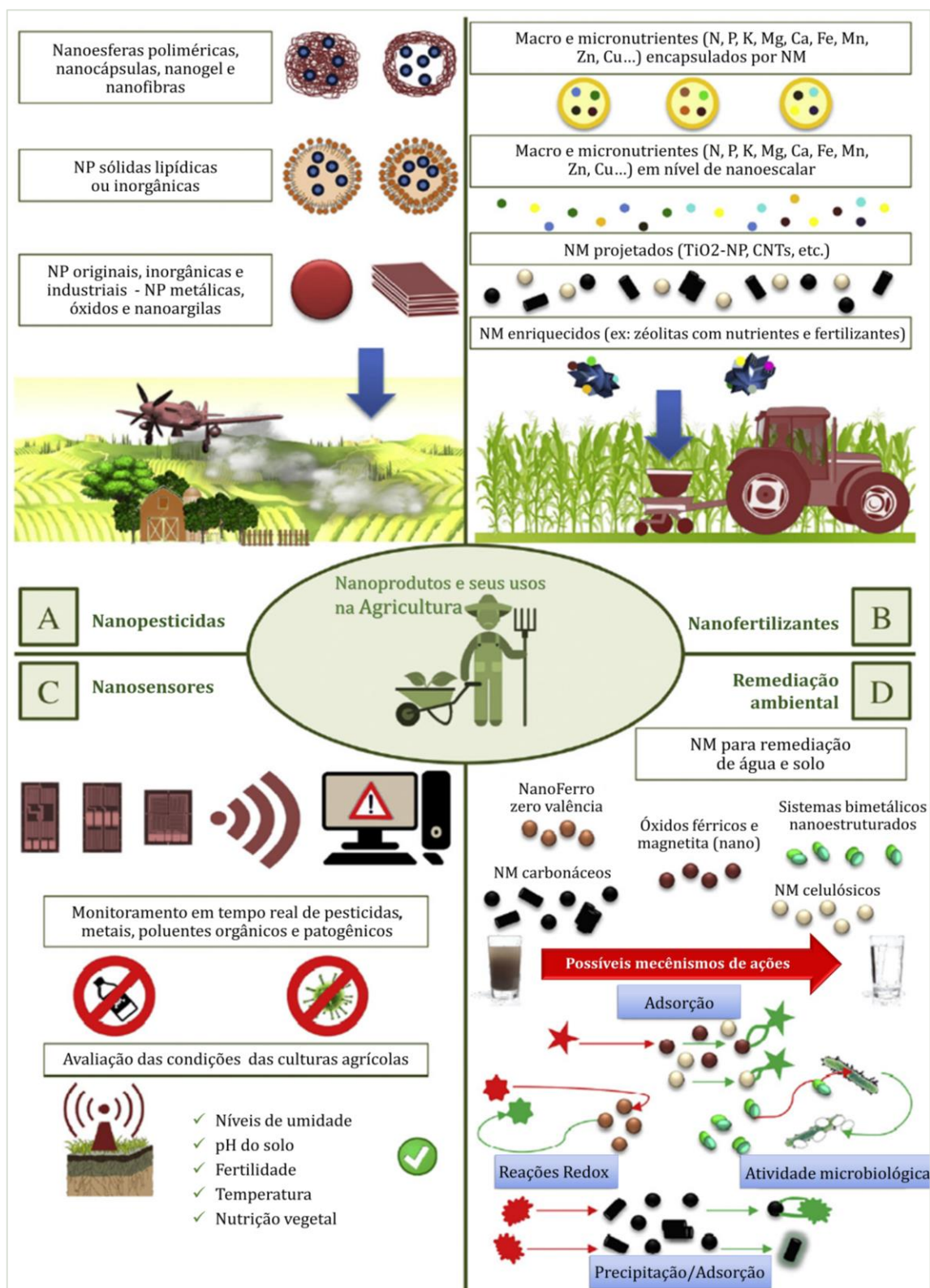
Na agricultura, podemos pensar que os nanomateriais são utilizados como fertilizantes, produtos fitocorretivos, melhoramento do solo, purificação da água utilizada para a irrigação e remediação de contaminantes acumulados no solo, entre outras possibilidades de aplicação (IAVICOLI, 2017).

Os nanomateriais são citados como ferramentas visando reduzir a quantidade de insumos a serem aplicados na agricultura devido à sua alta eficiência de uso, reduzindo às perdas de nutrientes (IAVICOLI, 2017; USMAN et al., 2020). Esta inovação é sugerida como oportuna para aumento da segurança alimentar em todo e qualquer país, independentemente de serem considerados países desenvolvidos ou não. As plantações são, então, um provável ponto de entrada para as nanopartículas na cadeia alimentar até os humanos, tanto em regiões onde há aplicação do lodo de esgoto tratado (LARUEL et al., 2018) ou mesmo em práticas que se valem de nanopesticidas e nanofertilizantes (USMAN et al., 2020).

No geral, o uso de pesticidas e/ou herbicidas é uma prática regular na agricultura comercial e o desenvolvimento de pesticidas novos, eficientes e específicos para um alvo específico é um processo contínuo. No contexto da nanotecnologia, os nanomateriais poderiam reduzir a necessidade de energia e de água, pois são aplicados em menor quantidade e com menor frequência do que os pesticidas convencionais (KAH; WENIGER; HOFMANN, 2016).

Na Figura 19, em A são consideradas as formulações de nanopesticidas (nanopartículas de prata, cobre, alumínio, sílica mesoporosa e dióxido de titânio (TiO₂-NPs); em B são considerados os nanofertilizantes (macro e micronutrientes em nível de nanoescala ou encapsulados por nanomateriais (ENMs), como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CNTs) e TiO₂-NPs; C: Nanosensores (NPs de metal nobre, NPs de óxido de metal e *nanocluster* de metal incluindo ouro, prata, platina e cobre, pontos quânticos, grafeno e CNTs); D: Nanoprodutos para água e/ou solo em termos de remediação (sílica, prata, cobre, alumínio, ferro zero valente, paládio, sistemas bimetálicos nanoestruturados, ENMs à base de celulose e/ou carbonáceos).

Figura 19 - Nanoprodutos e suas aplicações na agricultura: A) representa os nanopesticidas; B) se refere aos nanofertilizantes; C) abarca os nanosensores; D) apresenta as relações com a remediação ambiental.



Fonte: Modificado de Iavicoli *et al.* (2017).

Os nanopesticidas podem ser importantes ferramentas para o manejo eficaz e sustentável de diferentes pragas, em especial se confirmado o seu potencial para minimizar o uso de produtos químicos sintéticos e riscos ambientais associados. Vale ressaltar que, infelizmente, tais análises e comprovações não são realizadas antes da liberação de agroquímicos.

Complementarmente, uma vez que as NPs podem ser utilizadas como outros insumos agrícolas, aplicadas na forma de um aerossol (aumentando os riscos de inalação) ou como fertilizante diretamente no solo (sem barreira sanitária para o produtor, que poderia ter contato dérmico com eventuais nanopoluentes), devem ser considerados os riscos não evidenciados também aos agricultores que manejam tais produtos (USMAN et al., 2020)

Os NMs, genericamente, aumentariam a eficiência dos recursos e da produtividade da cultura por meio de rendimentos mais elevados e menores custos de insumos, reduzindo o desperdício de produtos aplicados e os custos de mão de obra (KAH, WENIGER, HOFMANN, 2016; USMAN et al., 2020). A viabilidade econômica dos nanofertilizantes ainda precisa ser estudada para uma agricultura sustentável e lucrativa, uma vez que os lucros são um gargalo em qualquer atividade inserida no sistema econômico atual (que prioriza o lucro frente à preservação ambiental, como desejado).

Para além dos custos de desenvolvimento, os nanopesticidas podem ser um desafio devido às diferentes rotas de contaminação como destacam Usman et al. (2020): i) absorção cutânea de nanopesticidas devido ao seu tamanho muito pequeno, podendo passar pelas membranas celulares; ii) por meio da inalação, pois podem migrar para os pulmões e se translocar para o cérebro cruzando a barreira hematoencefálica; iii) durabilidade e potencial reativo de alguns ENMs, o que aumenta as preocupações ambientais; e iv) falta de conhecimento para avaliar a exposição ambiental aos ENMs (projetados).

Complementarmente, Grillo, Jesus e Fraceto (2018) enfatizam que é preciso construir um futuro onde a nanotecnologia aprimore os produtos agrícolas utilizando NPs, aumentando a eficiência dos agroquímicos, investigando os efeitos no solo e ao mesmo tempo garantindo a segurança desses produtos, mesmo porque ainda enfrentamos uma difícil tarefa para detectar ENMs e seus possíveis derivados no ambiente.

Sem uma legislação que regule a utilização de NPs na agricultura, o Brasil, como um dos maiores produtores de grãos do mundo e cuja economia é significativamente representada pela

agroindústria, há um amplo leque de utilização de NMs (ALVES et al., 2019) o que acarreta em riscos sequer testados e avaliados para as condições climáticas locais.

Infelizmente, não há informações completas no site do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil - MAPA (Órgão consultado: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária/Departamento de Sanidade Vegetal e Insumos Agrícolas/Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins). Nas planilhas, disponíveis para consultas, de 3350 agroquímicos registrados entre 2005 e agosto de 2020, cerca de 1805 foram liberados nos últimos cinco anos (entre 2016 e agosto de 2020; período da busca realizada para este trabalho). Destes 1805 produtos liberados, cerca de 50% apresentariam caráter “extremamente prejudicial” ou “muito prejudicial” ao meio ambiente, conforme os dados oficiais (MAPA, 2020). Ademais, as formulações não são compiladas e apresentadas de forma conjunta, tornando difícil a análise de quantos destes produtos podem conter nanomateriais em suas composições.

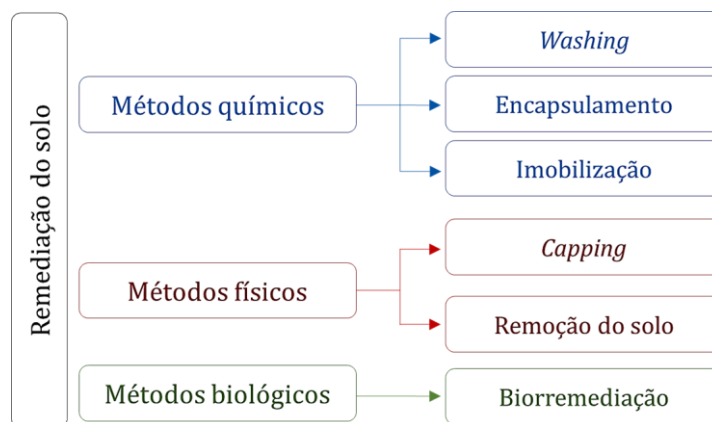
No entanto, considerando que o Brasil é mundialmente tratado como o maior consumidor de pesticidas e também o número significativo de novos produtos aceitos no mercado brasileiro, é preciso cautela e avaliações mais completas sobre possíveis riscos já inseridos no meio ambiente e ainda silenciosos ou ocultos aos olhos dos órgãos de controle e fiscalização.

6.3.2 Nanomateriais utilizados para remediação ambiental

De uma maneira simplificada, a remediação de solos contaminados pode ser dividida em três grandes áreas: métodos químicos, físicos e biológicos. Na Figura 20, além dessa classificação, podem ser observados alguns exemplos de cada classe. Observa-se que na prática, há a possibilidade de aplicar mais de um método simultaneamente ou de maneira sequencial e, ademais, os métodos podem ser (e tem sido) adaptados também para uso de nanomateriais.

As técnicas de remediação físico-química podem danificar o ecossistema do solo e muitas delas são bastante caras, como remediação eletrocinética, lavagem com remoção do solo (*washing*), remediação utilizando NMs, solidificação, *flushing*, *capping*, entre outras (ZHANG et al., 2020).

Figura 20 - Classificação de métodos empregados na remediação dos solos, com alguns exemplos: em azul dos métodos químicos, em vermelho dos físicos e em verde dos métodos biológicos.



Os elementos contaminantes (como, por exemplo, metais) existentes no solo podem ser retidos ou mobilizados do solo por meio de diferentes mecanismos biológicos e químicos como pH, potencial redox, composição iônica do solo, presença de carbonatos e matéria orgânica, bem como a natureza da contaminação (origem dos metais e forma de deposição) e as condições ambientais (acidificação, variação de temperatura e umidade). As condições ambientais se combinam com as características de cada método (utilizando ou não NPs) e podem gerar diferentes cenários de atuação distintos. Vale ressaltar que os NMs criados para uso em processos de remediação não deveriam se tornar poluentes quando são empregados para a causa ambiental (AASHIMA; MEHTA, 2020).

Nanopartículas de ferro de valência zero (NZVI ou Fe_0) são materiais que têm sido utilizados para remediar solos contaminados por inúmeros metais. No entanto, deve-se ter cuidado para evitar a inserção de novos materiais no meio, que podem ter efeitos complexos e não previstos. A remediação depende do potencial redox padrão (E_0) do contaminante metálico em relação ao potencial redox padrão do ferro de valência zero ($E_0 = -0,44 \text{ V}$) (SOUZA; POMAROLLI; VEIGA, 2020). Se o E_0 do metal tóxico for significativamente inferior ao do ferro E_0 , o poluente será adsorvido no ferro. Por outro lado, Souza, Pomarolli e Veiga (2020) afirmam que se o E_0 do metal tóxico for significativamente maior do que o ferro E_0 , o metal tóxico sofrerá redução e precipitará.

As interações físico-químicas entre NPs e o meio poroso podem resultar em reações e/ou dinâmicas que podem ser reversíveis. Alguns estudos mostraram uma alta capacidade de retenção de contaminantes pelas NPs, por exemplo, de ferro tais como magnetita, mas também

por outros materiais metais e/ou metaloides como óxidos de ferro, manganês, alumínio, titânio, magnésio e cério (RAPJUT et al., 2018; XU et al., 2019; MANDAL et al., 2020).

A atividade e a toxicidade de contaminantes do solo (orgânicos e inorgânicos) são governadas principalmente por suas reações de sorção-dessorção com os constituintes do solo (GARNER; SUH; KELLER, 2017). Portanto, remediar os solos contaminados com intervenções (*e.g.*: a inserção ou utilização de compostos), pode influenciar a mobilidade e a toxicidade dos poluentes do solo (SCHAEFFER et al., 2016), de acordo com os diferentes processos de sorção, incluindo adsorção em superfícies minerais, complexação com ligantes orgânicos, troca iônica e precipitação em superfície (PARADA et al., 2019).

Nesse sentido, o uso de NMs na adsorção de elementos poluentes na área de remediação vem sendo cada vez mais observado (MANDAL et al., 2020), bem como as preocupações com o destino, estabilidade, toxicidade e transporte ambiental das NPs (HE, WANG, ZHOU, 2019). É possível apontar que os NMs desempenham um papel importante no que diz respeito ao destino, mobilidade e toxicidade dos poluentes do solo e vem sendo testados parte essencial de diferentes estratégias de remediação biótica e abiótica. As investigações sobre as aplicações de remediação e o destino das NPs no solo permanecem escassas e limitadas principalmente a estudos de laboratório (USMAN et al., 2020).

Para que a nanorremediação seja eficaz, é necessária a caracterização adequada das áreas contaminadas: localização de fontes de contaminação, condições geológicas (composição da matriz do solo, porosidade e profundidade do nível d'água), propriedades geoquímicas (pH, força iônica, oxigênio dissolvido, potencial redox, concentração de nitratos, nitritos e sulfatos), bem como concentração e as características relacionadas ao tipo de contaminantes. Essas variáveis, na prática, determinam se as NPs serão capazes de infiltrar na “área” a ser remediada até a profundidade necessária e se as condições são favoráveis para a transformação dos poluentes para versões menos tóxicas (menos prejudiciais ao ecossistema local).

A aplicação de NPs de ferro e outros óxidos metálicos tem sido proposta como adsorventes para a retenção e consequente imobilização de metais e outros contaminantes em solos e águas devido à sua grande área superficial relativa e, portanto, da sua significativa reatividade (ZHU et al., 2019; BARAGANO et al., 2020). Vários materiais foram testados para remediação, por exemplo: zeólitas, óxidos de metal, metais nobres (prata, paládio, cobre), dióxido de titânio,

nanotubos e fibras de carbono e enzimas. No entanto, o mais usado é o ferro zero valente (Fe-nZVI, por sua sigla em inglês ferro de valência zero) (JIANG et al., 2018).

Dentre as nanopartículas, algumas como as de ferro de valência podem ser facilmente separadas do solo pela aplicação de um campo magnético externo, permitindo a recuperação dos metais associados (EPA, 2011; PARADA et al., 2019). Hjorth et al. (2017) corroboram para a análise de que nanorremediação com nanomateriais como os de ferro (Fe) figura como uma abordagem em expansão para o tratamento de solos e águas subterrâneas contaminadas, mas também vem acompanhada por novos riscos potenciais à medida que grandes quantidades de NMs projetados são introduzidos no meio ambiente ainda sem que seus efeitos estejam conhecidos.

Nanopartículas de dióxido de titânio (nTiO₂) são uma das nanopartículas projetadas (ENMs ou ENPs) mais comumente usadas; que é amplamente empregada em perspectivas produtivas em uma variedade de produtos industriais, como revestimentos, cosméticos, tintas e pigmentos, fotocatalisadores e protetores solares (SANGANI et al., 2019). Tais nanomateriais podem se transformar em fonte de contaminação de solos e ambientes aquáticos com lançamentos acidentais ou planejados e não associados à remediação de solos (LARUE et al., 2018; SANGANI et al., 2019; PARADA *et al.*, 2019).

Apesar do risco de se tornarem materiais contaminantes, as nanopartículas, incluindo as nanopartículas de selênio (SeNPs), são ferramentas promissoras para a remediação de solos previamente contaminados devido à sua alta reatividade associada a uma proporção muito alta de área superficial por volume (WANG et al., 2019). No entanto, cabe destacar que a alta reatividade da superfície provavelmente resultará na agregação e sedimentação de partículas, o que pode reduzir a estabilidade, alterar a mobilidade e, como consequência, inibir o desempenho da remediação.

O “sequestro” dos poluentes ocorre pela complexação na superfície e pela formação de agregados que podem encapsular as espécies adsorvidas na superfície. Porém, há uma preocupação a associação dessas nanopartículas em agregados, pois acarretaria a perda de uma de suas características mais vantajosas, que é a alta área superficial específica. Portanto, polímeros orgânicos podem ser adicionados para minimizar os processos de aglomeração das NPs (WANG et al., 2019).

Vale destacar ainda que há outros mecanismos como a nanoencapsulação, que pode afetar o comportamento e a absorção de pesticidas no solo. Firdaus et al. (2018) explicitam que a nanoencapsulação também podem aumentar a persistência aparente da substância ativa, o que prolongará a duração da exposição das minhocas na nanoformulação em comparação com um produto convencional. Assim, os riscos para pássaros e mamíferos que se alimentam de minhocas também podem ser alterados. Se uma nanoformação for aplicada na mesma proporção que um produto convencional, a exposição oral desses organismos aumentará; mas as diferenças na bioacessibilidade da bifentrina nanoencapsulada em comparação com a bifentrina livre podem ser menores, o que significa que menos é internalizado (FIRDAUS et al., 2018).

Com a injeção de NMs para remediação, apenas alguns ENMs são depositados na superfície das partículas sólidas do meio poroso, com pouca interação com as outras NPs que estão em solução ainda. No entanto, com o tempo, um número maior de partículas irá aderir às partículas do solo, reduzindo assim o tamanho dos poros que funcionam como filtro, ou seja, retendo NPs que estão em solução (THOMÉ et al., 2015).

De uma forma geral, a matéria orgânica do solo pode apresentar efeitos contraditórios na mobilidade e estabilidade dos NMs, dependendo de sua natureza (WANG et al., 2019). Por um lado, é possível observar que a matéria orgânica possa acelerar a agregação de NPs por floculação (USMAN et al., 2020). Mas, por outro, as transformações químicas dos NMs ocorrem por meio de vias bióticas ou abióticas e envolvem oxidação, redução, degradação, dissolução, sulfidação, modificação da superfície, degradação do revestimento da superfície, entre outros, que podem estar vinculado à presença de matéria orgânica (BAO et al., 2020). No entanto, o potencial da matéria orgânica natural dissolvida para estabilizar NPs torna-se evidente em casos específicos com os NMs de CeO_2 em suspensão na fase aquosa do solo como o demonstrado por Van Koetsem et al. (2018).

A transformação físico-química inclui a interação de NPs com coloides naturais (por exemplo: heteroagregação e sulfidação). Além disso, é possível observar que a reação fotoquimicamente mediada gera o oxigênio reativo (ROS). Finalmente, vale destacar que a sorção da matéria orgânica natural na superfície das NPs pode revestir os materiais (WANG et al., 2019). A presença de matéria orgânica, como os ácidos húmicos e fúlvicos, também pode estabilizar as partículas, o que facilitaria seu transporte em ambientes aquosos e subsuperficiais. Note que

agentes de superfície e nanomateriais podem ter sua atividade alterada quando há presença de matéria orgânica solúvel (WANG MANDAL et al., 2020).

As propriedades ambientais do solo são excepcionalmente complexas, o que torna os processos de remediação ou tratamentos mais desafiadores e, por vezes, mais dispendiosos. Neste aspecto, materiais sustentáveis (biomateriais, biocarvão e compósitos) apresentam uma solução de remediação eficaz e eficiente (MANDAL et al., 2020) e podem, inclusive, ser combinados com a utilização de plantas (ZHU et al., 2019). De forma simplificada, o biocarvão e seus compostos relativos tem a capacidade de desempenhar novas propriedades com adição de óxidos metálicos.

Mandal et al. (2020) destacam que mais pesquisas são necessárias para verificar os mecanismos propostos envolvidos nas interações microbianas dos compósitos do biocarvão e na remediação de metais, considerando ainda a eficiência de curto e longo prazo para melhoria da técnica.

Por outro lado, a “nova” tecnologia combinando NMs com plantas para a remediação da poluição do solo se mostra uma opção promissora devido à sua viabilidade técnica-ambiental e razoável custo-benefício inclusive em aplicações práticas de grande escala (RAMIREZ-GARCÍA, GOHIL, SINGH, 2019; ZHU et al., 2019). Observa-se que existem muitas razões para o uso de nanopartículas/nanomateriais na biorremediação, como, por exemplo, o aumento da área de superfície oferece maior ponto de contato para diversos materiais, o que aumenta a reatividade e aumenta a eficiência da fitorremediação – biodisponibilização de nutrientes das plantas na solução aquosa do solo (TAFAZOLI et al., 2017; RAMIREZ-GARCÍA, GOHIL, SINGH, 2019; ZHU et al., 2019).

Zhu et al. (2019) mencionam que os NMs podem alterar a quantidade de clorofila e o caroteno da planta, aumentar os níveis de proteína vegetal, melhorar a taxa de fotossíntese da planta, promover o crescimento, aumentar a fertilidade do solo e reduzir a disponibilidade de metais potencialmente tóxicos e a toxicidade para as plantas. NZVI, nano TiO₂, nano hidroxapatita (NHAP), nanocarbono ativado (NCB) e alguns nanocompósitos são nanomateriais comuns para combinação com plantas para remediar o solo contaminado com metais e/ou metaloides, por exemplo com chumbo (LIANG et al., 2018), cobre (SUN et al., 2018; ZHANG et al., 2019a) e zinco (SUN et al., 2018), entre outros.

Assim, aplicação de NHAP pode reduzir o estresse da poluição por metal e promover atividades de enzimas do solo contaminado (LIANG *et al.*, 2018). No entanto, em altas concentrações os

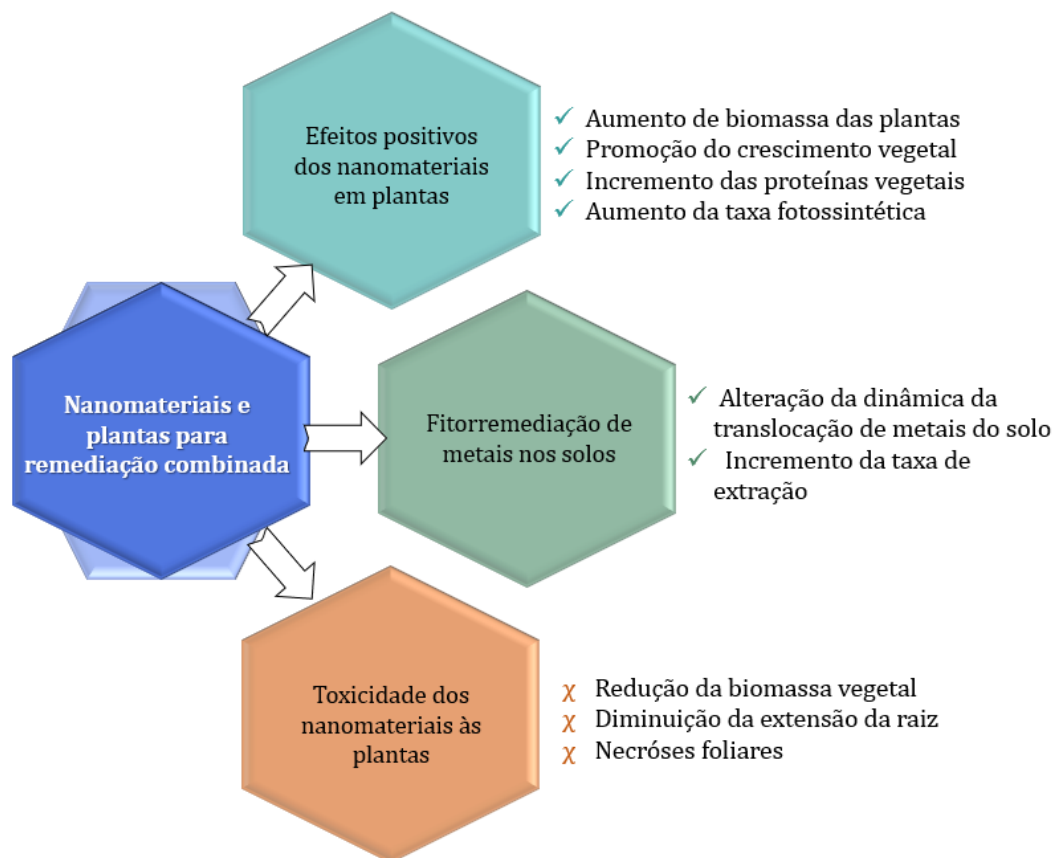
nanomateriais podem ser tóxicos para plantas, principalmente causando inibição do crescimento, diferentes reações de toxicidade foliar (LARUE *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2019).

Muitas vezes, a aplicação de nanopartículas é escolhida porque elementos como os óxidos metálicos são elementos essenciais para o crescimento das plantas e não são tóxicos em uma ampla faixa de concentrações (RAJPUT *et al.*, 2018). Este grupo de metais incluiu nanopartículas de zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe) e manganês (Mn). Nanopartículas de metal e óxido de metal têm potencial de transformação ou se dissolvem no solo porque ZnO e CuO são muito solúveis (MOGHADDASI *et al.*, 2017; TAFAZOLI *et al.*, 2017). É importante considerar as vias de dissolução e transformação para avaliar a eficácia ou toxicidade das nanopartículas. Rajput *et al.* (2018) explicitam que as nanopartículas são muito pequenas em tamanho e têm potencial para entrar, translocar e penetrar barreiras fisiológicas para viajar dentro dos tecidos vegetais; os efeitos de longo prazo das nanopartículas em sistemas vegetais ainda são desconhecidos.

As etapas conceituais, do tratamento nanotecnológico proposto associado com plantas, visam maximizar a extração dos contaminantes da matriz sólida para disponibilizá-los na solução aquosa de forma a acelerar a biodisponibilização de elementos para assimilação das plantas. Isso ocorre porque a matriz ambiental líquida pode controlar fenômenos tais como difusão de espécies químicas, a homogeneidade (das concentrações) e a temperatura do sistema (ZHU *et al.*, 2019). Zhang *et al.* (2020) destacam que a fitorremediação pode englobar a fitovolatilização, fitoestimulação, fitoestabilização e fitodegradação; além disso, a remoção de um tipo de contaminante (por exemplo, os metais) pode variar consideravelmente na presença de outros contaminantes (como, por exemplo, os pesticidas).

Na Figura 21 pode-se notar alguns dos principais efeitos dos nanomateriais quando aplicados no solo para a remediação de outros componentes, em especial em contextos agrários ou envolvendo, portanto, a presença de cobertura vegetal (associação com a fitorremediação).

Figura 21 - As aplicações e efeitos de nanomateriais na remediação de solos combinada com plantas (nanofitorremediação).



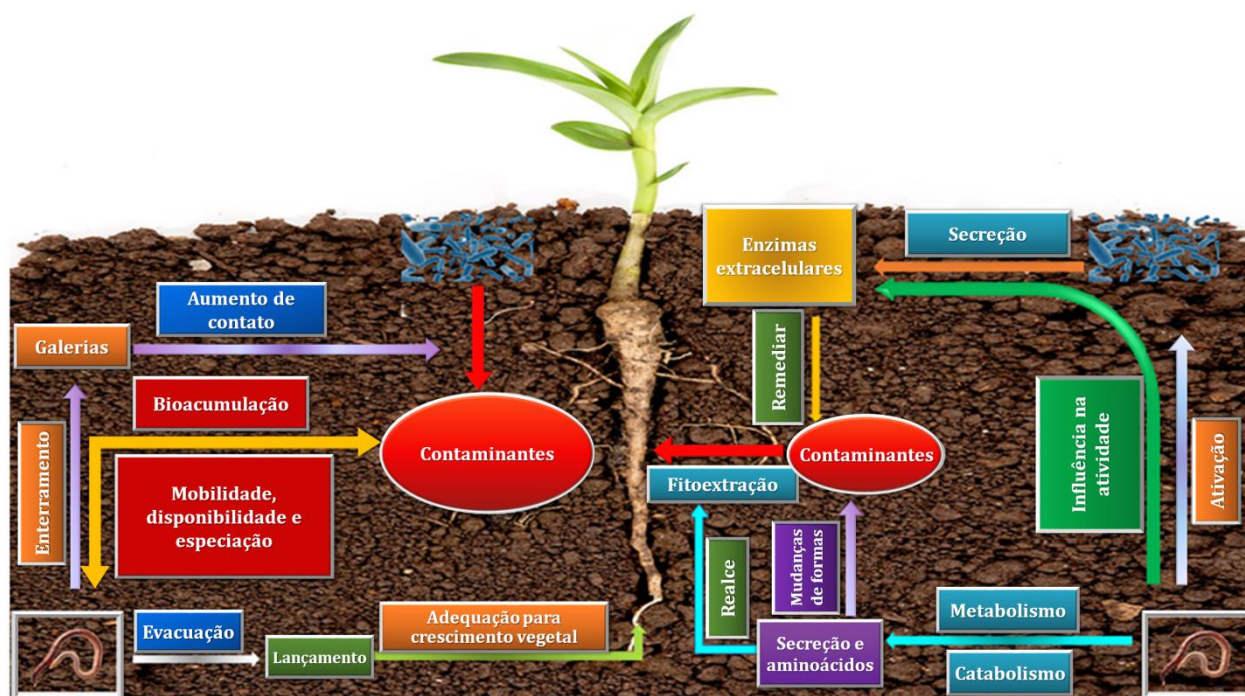
Fonte: Adaptada de Zhu et al. (2019)

Em alguns casos recentes, a vermirremediação (utilização de minhocas na biorremediação) de solos contaminados surge como uma proposta para ser realizada não apenas como um organismo indicador da contaminação, mas também como um bioagente ambientalmente seguro para remediação economicamente viável (BAO et al., 2020; ZEB et al., 2020). Tais associações, de plantas e outras técnicas (em progressão ou consolidadas; como a utilização de vermirremediação; Figura 22) parecem ser caminhos promissores ao controle de nanopartículas e ENMs no solo.

Sendo assim, combinar a ação de plantas com outras técnicas (em desenvolvimento ou consolidadas) parecem ser caminhos promissores ao controle de nanopartículas e ENMs no solo. Ainda que pontos precisem ser elucidados (*e.g.*, rotas, descartes e transformações), a aplicação de tecnologias e práticas permitem que sejam analisados e, em partes, minimizados os riscos reconhecidos até o momento. Zeb et al. (2020) destacam, ainda alguns pontos que seguem sem

respostas consistentes, tais como: i) a toxicidade apresentada por minhocas expostas aos contaminantes não é uma informação clara e consolidada; ii) é necessário identificar os mecanismos do efeito toxicológico dos contaminantes; iii) modificações genéticas podem ser uma boa ferramenta para adaptar as minhocas às condições extremas do solo; iv) pode ser necessária a aplicação de estratégias de aprimoramento para melhorar a biodisponibilidade de contaminantes e crescimento de minhocas, inclusive considerando as combinações microbiano-animal ou microbiano-animal-plantas.

Figura 22 - Representação gráfica de como ocorre a vermirremediação associada à fitorremediação.



Fonte: Modificada de Zeb et al. (2020).

Ao olhar para diferentes perspectivas (biológicas), além da biodisponibilidade e bioacessibilidade, a bioatividade é outro conceito comumente utilizado. As interações biológicas com ENM também podem induzir alterações na biodisponibilidade e, portanto, na toxicidade (LOUREIRO, 2018). Em suma, a biodisponibilidade é um conceito-chave para que a ecotoxicologia e, consequentemente, para a avaliação de riscos de um componente no meio ambiente e, portanto, deve ser considerada em diversas fases dos estudos, garantindo segurança desde o projeto de um novo nanomaterial, até o descarte final de um material que gera o nanocontaminante como coproduto após a sua utilização.

A nanorremediação tem grande potencial para abordar e resolver questões ambientais. As técnicas convencionais de remediação estão agora sendo substituídas pela nanorremediação devido à seletividade, especificidade, eficácia, remoção de curto prazo e reciclabilidade que oferecem para o tratamento (AASHIMA; MEHTA, 2020). Além disso, é preciso analisar como se valer dos nanomateriais em condições de utilização máxima e toxicidade mínima mesmo quando em altas concentrações presentes (SCHAEFFER et al., 2016).

Os revestimentos de superfície projetados ou adquiridos após a liberação no meio ambiente podem afetar todo o processo de transporte desses materiais no meio ambiente (ZEB et al., 2020). As transformações que afetam esses revestimentos de superfície, bióticos ou abióticos, precisam ser elucidadas em detalhes.

Para conclusões mais concisas e confiáveis, pesquisas adicionais são necessárias para checar se os nanomateriais reagem com substâncias no solo após sua entrada, se são ou tornam-se tóxicos para o solo, para as plantas específicas que se pretende utilizar ou mesmo para a microbiota do solo. Uma observação importante para contextos de países de elevada produção agropecuária, é que não haja uma destinação final das plantas utilizadas na fitorremediação sem que ocorram avaliações adicionais, para que mais uma vez sejam reduzidas as inconveniências possíveis da magnificação e da bioacumulação das nanoformas transferidas ao longo da cadeia alimentar.

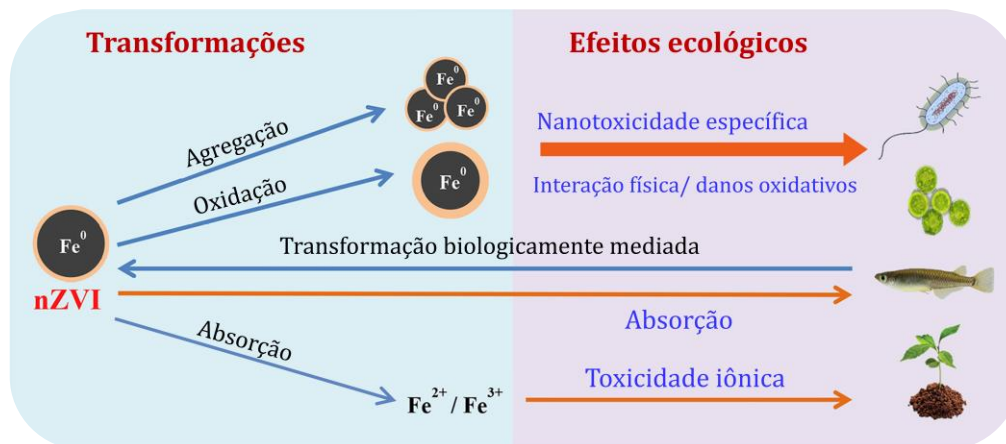
6.4 Riscos ambientais: análises de nanoecotoxicidade

Uma série de pesquisas vem se dedicando a analisar algumas lacunas acerca do transporte, destinação e toxicidade de nanomateriais. He, Wang e Zhou (2019) testaram um modelo pra transporte de partículas de prata (AgNPs) em colunas de solo, porém muitos experimentos não se aproximam da realidade complexa em que os especialistas precisam lidar, são boas ferramentas para entendimento, mas ainda estão sendo continuamente aprimorados.

O uso crescente e difundido de nanomateriais pode possibilitar sua liberação em todos os compartimentos ambientais com consequências adversas à saúde humana e aos ecossistemas. Grillo, Jesus e Fraceto (2018) destacaram que além do elevado volume de ENMs liberado no meio ambiente, há um crescente aumento da heterogeneidade de potenciais nanopoluentes ao longo do ciclo de vida dos produtos (fabricação, uso, transporte e descarte). Nesse sentido,

atualmente, ainda existem muitas perguntas sem resposta associadas a suas liberações, seu destino, transporte e transformação no meio ambiente e em seus potenciais efeitos tóxicos/ecotoxicológicos (Figura 23); principalmente em relação às práticas de manuseio e considerando diferentes condições geoclimáticas.

Figura 23 - Relação entre as transformações que ocorrem no meio e os potenciais efeitos ecológicos causados pela presença dos nanomateriais.



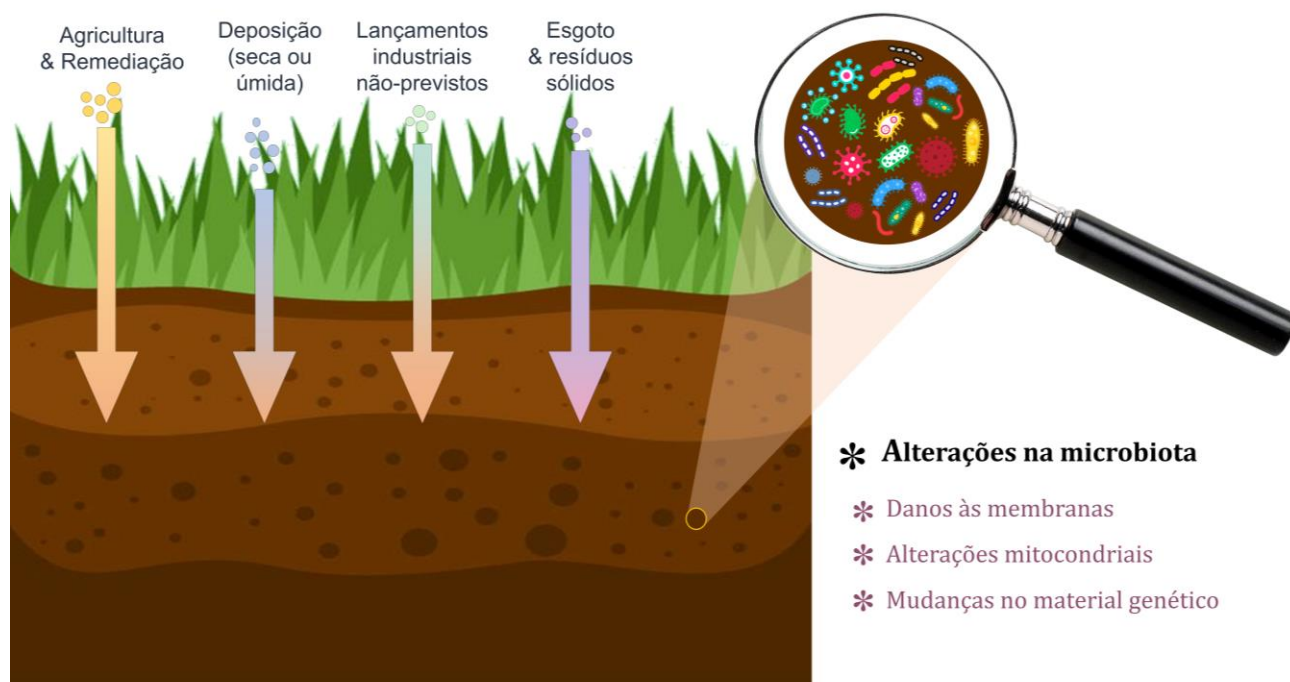
Fonte: Adaptado de Lei et al. (2018).

De forma geral, não parece possível realizar uma avaliação de risco ambiental tradicional para esses materiais, o que requer uma compreensão bem desenvolvida dos fatores de uso e o entendimento de sua ecotoxicidade.

As principais entradas de nanoformas no solo podem ser intencionais (*e.g.*: descarte previsto de resíduos sólidos ao final da vida útil de um produto e com a geração de resíduos nos processos produtivos), ao longo do uso de produtos (*e.g.*: lavagens de roupas ou desgastes de uso de materiais; pode ser uma contribuição prevista por estudos de durabilidade) ou não intencionais (*e.g.*: cogeração de produtos, tratamentos não eficientes ou deposição natural). Infelizmente, qualquer das entradas podem causar alterações do equilíbrio e perda de funções biológicas importantes (Figura 24), como por exemplo, efeitos negativos na biota destacado por Rajput et al. (2018). De certa forma, já é conhecido que os agentes de remediação (de nanopartículas) comumente utilizados para a poluição de metais potencialmente ecotoxicológicos presentes no solo têm efeito sobre os organismos do solo, o que produzirá toxicidade ecológica e pode reduzir a função de habitat dos organismos (LIU; XU; CHENG, 2020).

Figura 24 - Principais entradas de nanomateriais no solo e possíveis alterações (negativas) causadas na biota presente

Entradas



Fonte: Adaptado de Rajput et al. (2018).

Em muitos casos é preciso considerar, por exemplo, que os componentes minerais do solo, em especial as argilas, provavelmente interferem no destino e transporte das nanopartículas na superfície e em subsuperfície. Em suspensões de solo, os íons metálicos aparentemente interagem mais fortemente com os constituintes do solo em comparação com suas contrapartes de nanopartículas, tornando as nanopartículas potencialmente biodisponíveis (BOLLYN et al., 2018; XU et al., 2019). Porém, de maneira geral, poucos estudos estão disponíveis sobre o destino e transporte de nanopartículas de sílica ($n\text{SiO}_2$) na presença de partículas de argila (XU et al., 2019), por exemplo.

Ressalta-se que durante o ciclo de vida de um produto, diferentes circunstâncias podem levar ao lançamento deste ENM, o que pode impactar os ecossistemas de uma forma difícil de prever, por não apresentar uma única rota possível. Então, em cada análise, compreender os caminhos pelos quais a ENM pode chegar aos diferentes compartimentos ambientais é o primeiro passo no processo de avaliação de impacto (LOUREIRO et al., 2018). Também precisamos observar a falta de pesquisas que melhor apontem o sistema de migração de nanopartículas para melhor

mitigá-lo e ademais, se faz urgente que se estabeleçam estudos de longo prazo para acompanhamento dos comportamentos em um meio natural exposto a riscos crônicos (VANZETTO; THOMÉ, 2019).

Aspectos de previsão de destino, como variabilidade temporal e espacial nas propriedades do ambiente (por exemplo, umidade do meio poroso), transporte da substância entre compartimentos ambientais e transformações de forma e estado, podem todos encontrar uso na avaliação de nível superior (SVENDSEN et al., 2020).

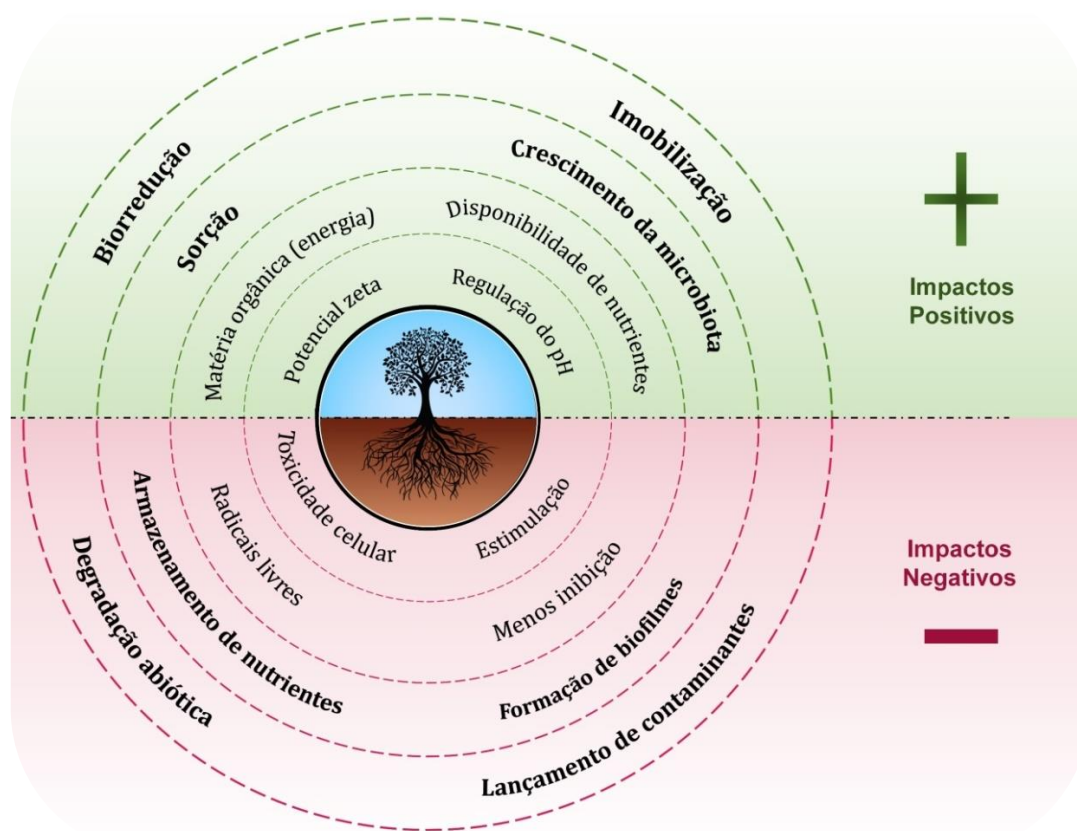
Considerando que os produtos podem sofrer modificações durante o uso por vários motivos, como intempéries, estresse mecânico ou corrosão química, como consequência, os produtos nanoativados podem ser degradados e liberar materiais contendo ENM. Por outro lado, se o ENM pode ser facilmente liberado na matriz ambiental (por exemplo, dissolvido em líquido) e o produto não está bem isolado do ambiente, o solo pode se tornar um sumidouro final para o produto e pode ocorrer contaminação (CARBONI et al., 2016; LOUREIRO et al., 2018; HE; WANG; ZHOU, 2019).

Visentin et al. (2019) destacam que um fator que deveria ser avaliado é o impacto ambiental do processo de produção de matérias-primas e insumos utilizados nos processos de remediação, como nanomateriais que são injetados em solos contaminados. Este tipo de análise visa confirmar que os impactos ambientais da produção desses materiais não superam os benefícios de seu uso em remediação. Bollyn et al. (2018) enfatizam que avaliação de risco de nanopartículas metálicas é criticamente afetada pela preocupação de que a toxicidade vai além daquela inerente às propriedades e ao comportamento dos materiais quando analisados de forma isolada. Uma série de padrões de avaliação de segurança e avaliação de risco toxicológico deve ser formulada, incluindo rota de exposição, dose segura e métodos de síntese antes de aplicar nanopartículas no ambiente (RAJPUT et al., 2018).

Em geral, a estabilidade de nanopartículas em matrizes aquosas complexas, como em soluções aquosas do solo, é um aspecto importante a ser considerado ao avaliar os riscos potenciais que os nanomateriais podem representar para o meio ambiente (VAN KOETSEM et al., 2018). A partir de um compilado com diferentes contaminações por metais, tais como Arsênio (As), Cádmio (Cd), Pb, Mercúrio (Hg) e Cr, Mandal et al. (2020) realizam uma análise acerca da utilização de solos naturais e nanocompósitos de biocarvões. Ainda que algumas questões não sejam

discutidas, vale observar que as aproximações e o prognóstico indicam que os efeitos na biota se relacionam à presença das plantas e que alguns impactos não apresentam relação indissociada com outros fatores (Figura 25).

Figura 25 - Efeitos positivos e negativos observados nos diferentes compartimentos e funções dos solos naturais combinados com componentes adsorventes.



Fonte: Adaptado de Mandal et al. (2020).

Gonçalves et al. (2018) associaram a utilização de biocarvão à melhoria da função e diversidade da comunidade microbiana, com aumento da taxa de degradação dos materiais poliméricos, conforme confirmado por técnicas integradas para caracterização avançada de materiais. Vale destacar ainda que os principais processos de transporte observados por Mandal et al. (2020) foram: a adsorção, a redução e a troca iônica conjugada com a complexação iônica. Ainda que os próprios autores enfatizem a necessidade de mais estudos para que a complexidade real possa ser analisada, os materiais adsorventes se mostram ferramentas imprescindíveis à minimização dos efeitos negativos, tais como as condições de acidez (pH da solução do solo) e ainda da presença de matéria orgânica.

Há uma correlação entre os parâmetros físico-químicos do solo com a toxicidade e a mobilização de compostos. Bollyn et al. (2018), por exemplo, testaram diferentes concentrações e condições para avaliar a mobilidade de partículas de prata em solos com teores variáveis de nitrogênio, avaliando a toxicidade relativa de AgNPs em comparação com um sal de prata solúvel no solo para tentar identificar os imprevisíveis nanoefeitos.

Em uma pesquisa bibliográfica, o acompanhamento de estudos indicou uma probabilidade de ocorrência da toxicidade aguda do NZVI, apresentando concentrações letais ou concentrações de riscos efetivos (VANZETTO; THOMÉ, 2019).

Porém, Rajput et al. (2018) destacam que os dados deveriam ser gerados a partir de áreas contaminadas apropriadamente, uma vez que, em sua maioria, nos estudos relatados são realizadas coletas em condições hidropônicas, experimentos, modelos ou solo artificialmente contaminado. Tal consideração é importante pois apenas em situações mais próximas da realidade, podem haver considerações que remetam ao controle possível, levando em conta variações das condições climáticas ou mesmo de misturas de substâncias e suas possíveis transformações.

Corroborando com essa linha de pensamento, Usman et al. (2020) destacaram a necessidade de ensaios em escalas reais e isso pode ser percebido em trabalhos onde há apenas a simulação computacional, ou que os períodos de aplicação só são equivalentes às plantas de ciclos produtivos curtos e toxicidade aguda ou com contaminação pontual. Um caso seria a importante pesquisa de Larue et al. (2018) que testaram toxicidade quanto à presença de TiO₂NPs variando o tipo de solo, mas realizaram testes de apenas três semanas (ensaios agudos).

Bollyn et al. (2018) enfatizam ainda que avaliação de risco de nanopartículas metálicas é criticamente afetada pela preocupação de que a toxicidade vai além daquela inerente às propriedades e ao comportamento dos materiais quando analisados de forma isolada. Uma série de padrões de avaliação de segurança e avaliação de risco toxicológico deve ser formulada, incluindo rota de exposição, dose segura e métodos de síntese antes de aplicar nanopartículas no ambiente (RAJPUT et al., 2018). Estudos futuros poderiam abordar questões como o impacto das nanopartículas na qualidade dos alimentos, ecossistema do solo e definir os limites.

Há exemplos, como o projeto europeu FP7 *NanoRem* para remediação de subsuperfícies (solos e águas subterrâneas), com Hjorth et al. (2017) realizando oito testes de ecotoxicidade valendo-se

em bactérias (*V.fisheri*, *E. coli*), algas (*P. subcapitata*, *Chlamydomonas sp.*), crustáceos (*Daphnia magna*), vermes anelídeos (*E. fetida*, *L. variegatus*) e plantas (*R. sativus*, *L. multiflorum*). Os materiais testados eram comercialmente disponíveis, incluindo o óxido de Fe e ferro zerovalente em nanoescala (nZVI), por serem potenciais produtos a serem utilizados devido ao seu comportamento de turbidez, agregação e sedimentação em meio aquoso. Uma observação é que um dos bioindicadores mais utilizados para checar a nanoecotoxicidade são as minhocas ou vermes anelídeos (LIU et al., 2019; BAO et al., 2020; LIU, XU, CHENG, 2020; ZEB et al., 2020).

Tortella et al. (2020) realizaram um levantamento acerca da nanoecotoxicidade de partículas de prata, considerando que este material tem recebido muita atenção devido à suas propriedades antimicrobianas e suas múltiplas aplicações. Apesar de estudos relatarem as interações e os potenciais efeitos negativos das AgNPs em diferentes organismos, não há uma clareza nas informações de transformação, internalização e bioacumulação das nanopartículas em organismos aquáticos e terrestres (TORTELLA et al., 2020). Outro desafio ressaltado pelos autores para os testes de ecotoxicidade, é que os nanomateriais projetados podem apresentar comportamentos distintos dos produtos químicos solúveis convencionais.

Para investigar o possível uso do *zebrafish* no biomonitoramento, Redher et al. (2018) avaliou a atividade enzimática da catalase (CAT), glutathione peroxidase (GPx) e glutathione S-transferase (GST), que têm sido associadas ao ciclo redox e aos processos de desintoxicação.

É muito relevante a constatação de que animais incluindo mamíferos, minhocas, moluscos, anfíbios, peixes, invertebrados, além de algas e vários outros fitoplânctons são igualmente suscetíveis à nanotoxicidade devido à abundância de nanocontaminantes no ambiente (PRAJITHA; ATHIRA, MOHANAN, 2019).

Vale destacar que plantas também são utilizadas como bioindicadores da contaminação de solos e da eficiência da utilização de nanomateriais na remediação. Nesse contexto, Zhang et al. (2019b) realizaram testes com arroz para checar a redução da toxicidade de Cd e a bioacumulação de nanomateriais no tecido vegetal; os resultados sugerem que a avaliação dos potenciais riscos ambientais de ZnO-NPs poderia ser um requisito para a compreensão do impacto no sistema solo-planta e na saúde humana. Os resultados de Kibbey e Strevett (2019), em experimentos de ecotoxicidade terrestre utilizando alface, sugerem também que há um

mecanismo potencialmente atuante pelo qual as nanopartículas podem impedir o crescimento das plantas por interferir no crescimento, adesão e/ou função das bactérias da rizosfera.

Para avançar no campo da remediação sustentável, o uso de análise do ciclo de vida junto com diferentes ferramentas pode ser importante para identificar os impactos dos processos de remediação e para maximizar os benefícios de longo prazo da intervenção mediada (VISENTIN et al., 2019) e isso se torna, sensivelmente importante na nanotecnologia. Observe que a discussão de lançamento difuso ou contínuo no meio ambiente (planejado ou sem intenção) não comumente é realizada com os elementos de instruir e formar uma sociedade com autonomia de decisão de utilização de produtos, porém isso, infelizmente, interconecta diretamente aos preceitos capitalistas de “racismos ambientais” típicos do sistema econômico vigente. Tais considerações destacam à nossa percepção que os cuidados de produção e controle observados em países desenvolvidos não só não são transferidos para os países em desenvolvimento concomitantemente à sua comercialização, mas ainda propiciam riscos de contaminação. De uma forma não explícita, com a produção (multinacionais) ou a comercialização de produtos não-seguros em países com vulnerabilidade nas leis ambientais, os efeitos podem ser intensificados pela falta de saneamento adequado, pela liberação de produtos perigosos ao meio ambiente e à falta de autonomia de compra de grande parte da população, que não possui recebimentos financeiros que a permite ter escolhas “mais conscientes” (se isso se refletir em produtos que encarem os custos de produção e de vida). Assim, no Brasil, a liberação de nanopartículas não intencional pode ser significativa, uma vez que pouco ou nenhum controle é realizado.

Considerando um contexto mundial, Grillo, Jesus e Fraceto (2018) enfatizam que a padronização de testes poderia aumentar a segurança e eficácia desses materiais no meio ambiente e até mesmo a necessidade de decidir sobre o controle de processos correlatos, como o gerenciamento de resíduos. A realização de avaliações toxicológicas e ecotoxicológicas de novas NPs é de elevada importância porque apesar de algumas aplicações proporcionar o efeito bactericida desejado por exemplo quando aplicados em tecidos, a toxicidade associada ao seu lançamento pode ameaçar a sobrevivência dos organismos naturalmente presentes nos compartimentos ambientais (RHEDER et al., 2018).

Vanzetto e Thomé (2019) evidenciam que ainda há carência de pesquisas realizadas *in situ* e em países subdesenvolvidos (em especial, no Brasil), uma vez que existe a necessidade de investigar novos indicadores de qualidade ambiental, especialmente espécies não-alvo que tenham interesse relevante no equilíbrio do ecossistema, pois são fatores que podem variar de acordo com a região de estudo. Os estudos nanoecotoxicológicos devem ser definidos considerando o contexto regulatório, conforme diretrizes de testes validados (TORTELLA et al., 2020), o que torna isso dificilmente aplicado para países sem normas e diretrizes sobre os nanopoluentes, como acontece com o Brasil atualmente.

Sendo assim, o impacto ambiental da nanotecnologia é um dos debates em aberto mais relevantes nesse campo de pesquisa e desenvolvimento de produtos (GRILLO, JESUS, FRACETO, 2018) e a utilização de testes toxicológicos e ecotoxicológicos poderiam ser padronizados para permitir a análise dos riscos associados às NPs nos mais diversos compartimentos ambientais.

6.5 Análise dos riscos dos nanomateriais e modelos de decisão para gerenciamento

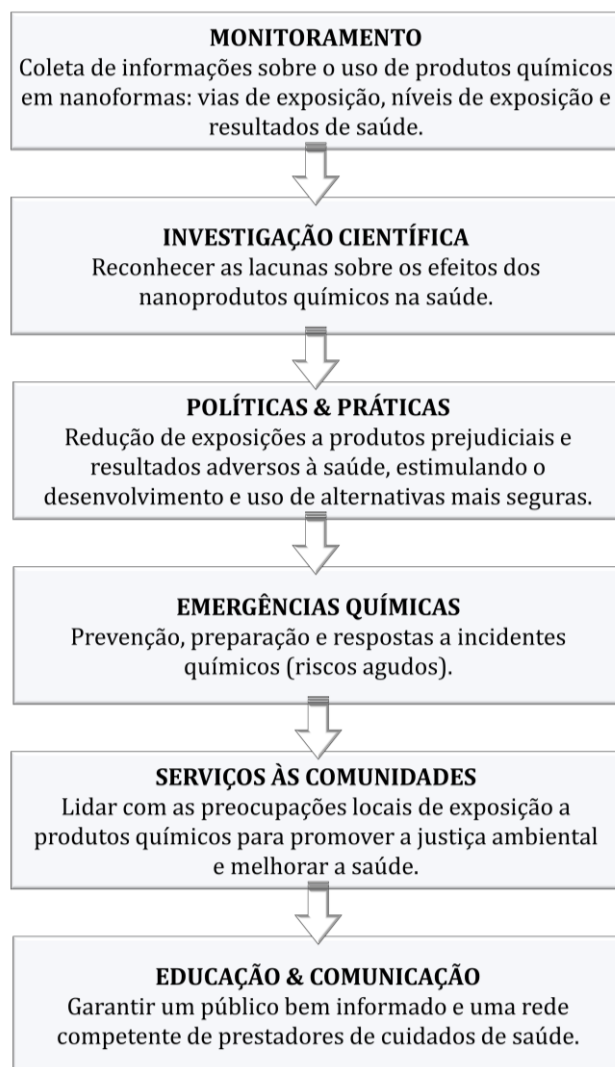
Dado o rápido crescimento do mercado de NMs, existe uma preocupação considerável com possíveis impactos adversos de possíveis exposições a nanoestruturados durante a produção, distribuição, uso e descarte de materiais. A exposição humana direta a nanocompostos pode ocorrer por inalação, ingestão ou absorção dérmica.

Em geral, as nanotecnologias implicam no uso de uma grande quantidade de NPs, cujas propriedades são ainda uma fonte de questionamentos acerca do comportamento e toxicidade potencialmente apresentados (LARUE et al., 2018). Dadas as liberações iminentes desses materiais, suas atividades biológicas conhecidas (e previstas) e nossa atual ignorância de seus efeitos nos sistemas naturais, é prudente que ocorra a análise dos riscos ao meio ambiente e à saúde humana associados a esses materiais.

O monitoramento de produtos químicos no meio ambiente (Figura 26), no geral, passa por etapas de coleta de informação, definição dos *gaps* principais (falhas técnicas), adaptação de práticas para cumprimento de políticas públicas, resolução e controle de emergências (acidentes), além

de garantir a qualidade (de vida e do meio ambiente) e agir em consonância à preservação dos ecossistemas e da saúde pública.

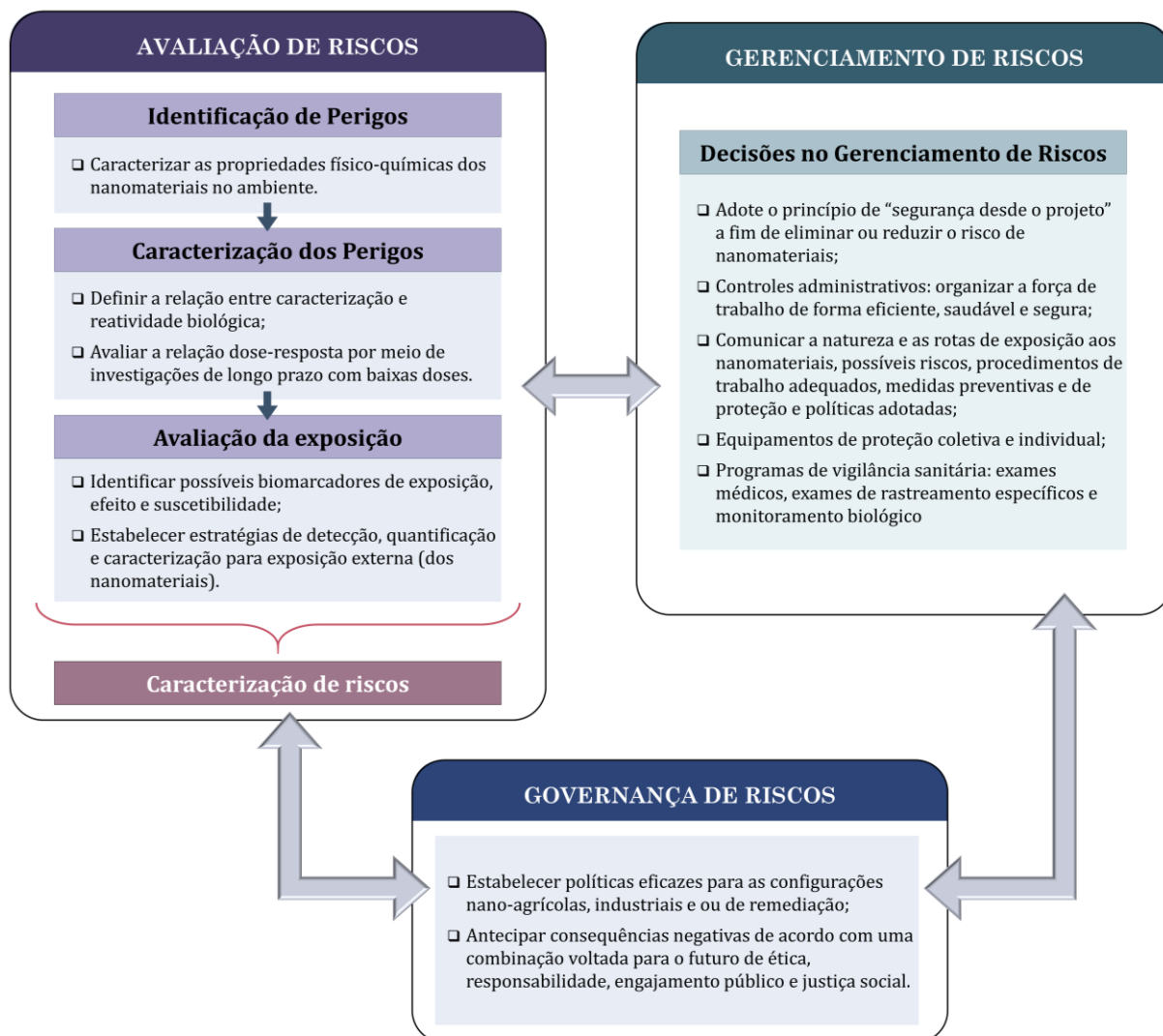
Figura 26 - Esquema simplificado de etapas convencionais relacionadas ao monitoramento e respostas aos lançamentos de produtos químicos acidentais no meio ambiente.



A estabilidade de dispersão dos NMs foi identificada como um parâmetro importante que afeta o comportamento ambiental dos NMs (OECD, 2017). Este parâmetro depende das características físico-químicas do próprio nanomaterial, das características físico-químicas do meio de suspensão, da preparação da suspensão, da concentração do nanomaterial e da concentração de outras substâncias e partículas na suspensão. A estabilidade da dispersão também é altamente dinâmica em muitos casos, porque é controlada pela cinética (barreiras físicas) ao invés do equilíbrio termodinâmico.

De forma simplificada, a avaliação de risco ambiental (ERA) para qualquer produto químico depende da caracterização da exposição de acordo com as concentrações ambientais previstas de uma substância que os receptores relevantes (populações humanas ou de espécies específicas) encontram e o limite de perigo - as concentrações previstas sem efeito, acima do qual é antecipado um efeito em um ponto de perda de função biológica relevante nesses receptores (SVENDSEN et al., 2020). Uma avaliação de risco ambiental tradicional começa com um efeito negativo significativo detectado. Na Figura 27, há uma representação de um exemplo esquemático das principais fases necessárias ao gerenciamento e avaliação de riscos (e perigos) que podem ser relacionados à nanotecnologia.

Figura 27 - Modelo esquemático para a avaliação, gerenciamento e governança de riscos aplicados à utilização de (nano)materiais.



Fonte: Modificada de Iavicoli et al. (2017).

Os objetivos da avaliação do perigo para a saúde humana consistem em determinar a classificação de uma substância e determinar os níveis de exposição à substância acima dos quais os seres humanos não devem ser expostos (SWD: 2018/474/F1-EU/CE: 1907/2006). Este nível de exposição é conhecido como Nível Derivado Sem Efeito (DNEL).

A avaliação do perigo para a saúde humana deve considerar o perfil toxicocinético (ou seja, absorção, metabolismo, distribuição e eliminação) da substância e os seguintes grupos de efeitos (EU, 2018): (1) efeitos agudos, como toxicidade aguda, irritação e corrosividade; (2) sensibilização; (3) toxicidade de dose repetida; e (4) efeitos CMR (carcinogenicidade, mutagenicidade em células germinativas e toxicidade para a reprodução). Com base em todas as informações disponíveis, outros efeitos devem ser considerados quando necessário. Então, a avaliação de risco deveria compreender as quatro etapas: (i) Avaliação de informações de riscos não-humanos; (ii) Avaliação da informação à saúde humana; (iii) Classificação e rotulagem de produtos; e (iv) Derivação de DNELs.

Em um segundo momento, a avaliação de risco ambiental busca classificar e identificar a concentração, na esfera ambiental de preocupação, da substância abaixo da qual efeitos adversos não são esperados que ocorram (EU, 2018). Esta concentração é conhecida como concentração previsível sem efeitos (PNEC). A avaliação de risco ambiental deve considerar os efeitos potenciais no meio ambiente, compreendendo os compartimentos ambientais: (1) aquático (incluindo sedimentos suspensos, ressuspensos ou sedimentados); (2) terrestre; e (3) atmosférico. É importante incluir os efeitos potenciais que podem ocorrer por meio da acumulação na cadeia alimentar ou atividade microbiológica dos sistemas variados (como, por exemplo, nos sistemas de tratamento de esgoto).

A caracterização do risco consiste em uma comparação: da exposição de cada população humana susceptível de estar exposta com o DNEL apropriado; das concentrações ambientais previstas em cada esfera ambiental com os PNECs; e de uma avaliação relacionando a probabilidade e gravidade de um evento ocorrer devido às propriedades físico-químicas da substância.

Para qualquer cenário de exposição, o risco para os seres humanos e para o ambiente pode ser considerado adequadamente controlado, ao longo do ciclo de vida da substância que resulta da produção ou utilizações identificadas, se: os níveis de exposição estimados não excedem o DNEL apropriado ou o PNEC, conforme determinado por legislação (com base em pesquisas

investigativas e confirmatória). Reiteradamente, é necessário que se avalie a probabilidade e gravidade de um evento ocorrer devido às propriedades físico-químicas da substância.

Para os efeitos “humanos” e as esferas ambientais para as quais não foi possível determinar um DNEL ou um PNEC, deveria ser realizada uma avaliação qualitativa da probabilidade de os efeitos serem evitados ao implementar o cenário de exposição. Nesse contexto, Teleanu *et al.* (2018) destacam que embora as NPs possuam propriedades físico-químicas que justificam seu amplo uso em aplicações (inclusive médicas), elas também podem gerar efeitos neurotóxicos, incluindo estresse oxidativo, resultando em apoptose celular e autofagia, respostas imunológicas e neuroinflamação. Assim, o desenvolvimento de estudos toxicológicos padronizados é fundamental para o aprimoramento da aplicação segura desses nanomateriais (TELEANU *et al.*, 2018).

Em tempos atuais, o teste padrão de risco de NPs (com base em diretrizes como a norma internacional para a avaliação dos riscos para NMs; a ISO/TR 13121:2011 *Nanotechnologies - Nanomaterial risk evaluation*) tem, em geral, provado ser tecnicamente difícil e pode ser questionado se a identificação de perigo adequada de nanopartículas projetadas necessárias para avaliação de risco ambiental é atualmente viável (HJORTH *et al.*, 2017). Infelizmente, não foi possível analisar tal norma por razões de distribuição, venda e dificuldades de acesso ao documento, mesmo visando à realização de pesquisas.

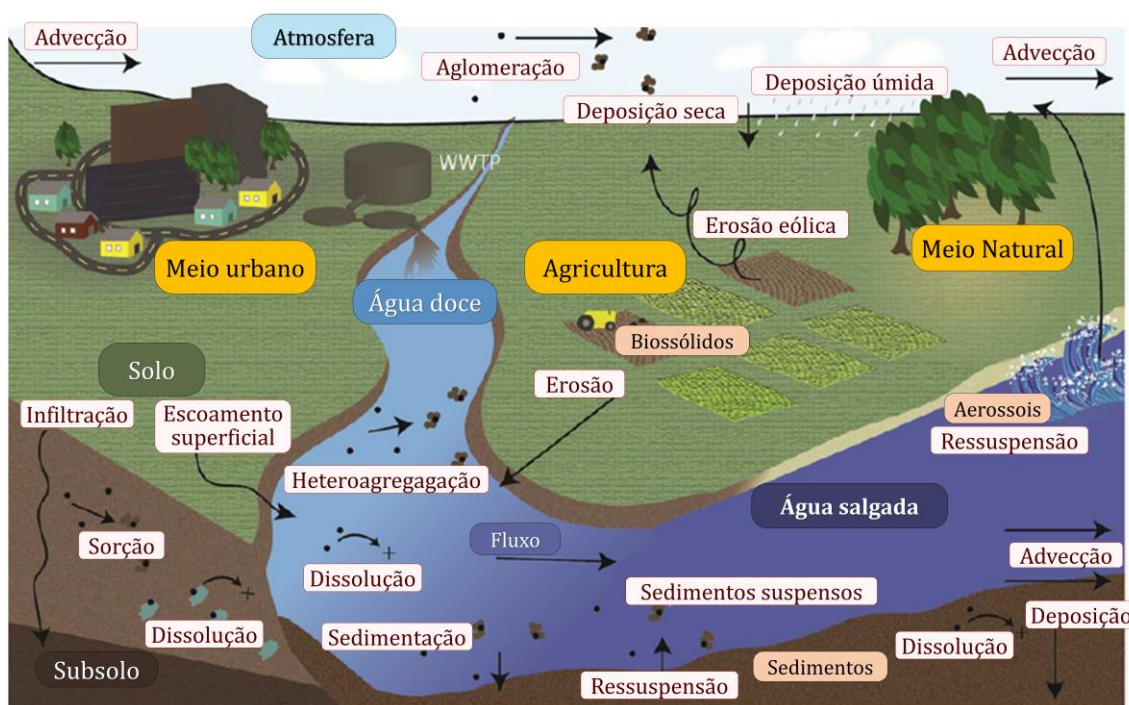
Os modelos podem ser utilizados como ferramentas a serem aplicados para simular a velocidade e dispersão por meio de ajuste em curvas de retenção contam com o clássico HYDRUS-1D, como realizado por He, Wang e Zhou (2019). Modelos de destino e transporte podem fornecer uma estrutura de elevada potencialidade para ajudar a identificar e entender o comportamento dos poluentes no meio ambiente. Em uma linha secundária, Sangani *et al.* (2019) utilizaram aprendizado de máquina e redes neurais pra prever o transporte e provável mobilidade de óxidos de titânio sendo aplicados em solos. WANG *et al.* (2019) realizaram experimentos avaliando a heteroagregação de partículas de matéria orgânica e SeNPs aplicadas para a remediação de solos contaminados com mercúrio.

O maior desafio parece ser incorporar processos específicos de ENMs ao modelo. Há algumas publicações com relato de melhor desempenho, ainda que sejam projetos extremamente

complexos e que exigem uma variedade relativamente grande de dados de entrada (mais de 6 parâmetros obtidos por análises cromatográficas), muitas vezes não disponíveis.

O modelo *NanoFate*, desenvolvido por Garner, Suh e Keller (2017), figura entre os mais promissores considerando subcompartimentos ambientais, tipos diferentes de solos e ainda uma variedade de bioindicadores, ainda que precisem de dados complexos de entrada; observe na Figura 27 os diversos fatores e parâmetros considerados pela simulação do *NanoFate*. Garner, Suh e Keller (2017) desenvolveram em sua análise computacional uma visão completa que pode levar em considerações inúmeros processos (tais como a advecção, aglomeração, deposição, erosão, infiltração, dissolução, sorção, heteroagregação e ressuspensão), diferentes compartimentos ambientais (solo superficial, subsolo e águas), diferentes fontes (*e.g.*: plantas de tratamento de esgoto sanitário – WWTP; biossólidos, aerossóis, sedimentos, entre outros.).

Figura 28 - Desenho esquemático compilando os principais aspectos considerados para a formulação do Modelo *NanoFate*.



Fonte: Modificado de Garner, Suh e Keller (2017).

Alguns outros modelos também podem ser referenciados como, por exemplo, o *NanoMend*. O modelo *NanoMend* foi coordenado pela Universidade de Huddersfield (UK) financiado pelo projeto EU-FP7 e finalizado no começo de 2016 (com financiamento da União Europeia, contribuição direta de € 7.250.000,00). Apesar do elevado investimento no projeto e dos

inúmeros avanços, o *NanoMend* inclui ar, água, solo, sedimentos e biota terrestre e aquática (CORDIS, 2020; *on-line*), no entanto, o modelo é limitado no que diz respeito aos processos de transferência de massa entre o solo e a água. A análise usa processos de transformação de ENMs simplificados, exclui a variabilidade climática e não faz distinções entre os subcompartimentos dentro de cada compartimento principal (por exemplo, sólidos do solo e solução aquosa do solo). Apenas um tipo de “química da água” (ou seja, ou água doce ou marinha, não variando em um cenário) e um tipo de solo podem ser modelados. Como última observação, o escoamento superficial é modelado como uma transferência simples sem considerar o tipo de cobertura, uso e ocupação do solo.

Há muitos outros modelos sendo testados e desenvolvidos (para usos gerais ou específicos, envolvendo os nanopoluentes), sendo que alguns estão disponíveis para utilização pelo público como é o caso da Plataforma *MendNano*, que disponibiliza um emulador de Design de Cenários (*MendNano*) do *RedNano*. Não há opções de calibrar os parâmetros e dados de entrada, mas a plataforma da Universidade da Califórnia (CEIN, 2020; *on-line*) permite acesso a algumas análises aplicáveis à distribuição de ENMs no meio ambiente e um balanço de massa interessante. Como principais restrições, apenas ENM (TiO_2) são diretamente simuláveis e a principal aplicação é a de “revestimentos, tintas e pigmentos” (do inglês: *Coatings, Paints, & Pigments*). Apesar disso, tais ferramentas permitem que os usuários possam ter acesso a dados acerca de possíveis fluxos de contaminação provenientes de produtos comercializados/utilizados e processos produtivos respectivos.

Suzuki et al. (2018) são um exemplo dos modelos realizados para avaliar a distribuição dos nanomateriais em uma tipologia específica; neste caso, da construção civil. O modelo dinâmico de ENMs indicou que, em 2016, cerca de 95% (76000–89300 t) dos ENMs utilizados pelo setor de construção japonês, permaneceram em edifícios e estradas, enquanto cerca de 5% (3900–4500 t) provavelmente acabariam em fluxos de resíduos ou no meio ambiente. Com relação às incertezas do modelo, a precisão dos modelos de fluxo de ENM futuros pode ser melhorada, quando dados de entrada do modelo mais precisos e confiáveis, particularmente sobre a produção de ENM e dinâmica de mercado, estiverem disponíveis. Além disso, a validação do modelo é necessária, idealmente baseada em estudos de monitoramento ou experimentais que visam quantificar as taxas de liberação e transferência específicas de ENM. No entanto, os modelos dinâmicos de fluxo de ENM são ferramentas úteis para estimar o destino ambiental de

ENMs em direção a uma abordagem em camadas: em uma primeira etapa, a modelagem de potenciais estoques em uso de ENM e fluxos de saída de fim de vida permitiria identificar potenciais “pontos críticos de emissão” e otimização de processos específicos ao longo do ciclo de vida do produto (SUZUKI et al., 2018)

Dentro da avaliação de exposição em todos os níveis, pelo menos algum entendimento da natureza dos principais processos que determinam o destino e comportamento de NPs e ENMs é útil e a avaliação de nível superior requer a inclusão explícita de tal conhecimento na produção, consumo e destinação final de resíduos gerados. Como um ponto crítico, podemos destacar que a crescente produção da área da Nanotecnologia reflete em novos produtos sem especificação de riscos. Além disso, é notório que temos uma escassez de dados utilizáveis sobre, especialmente, a exposição e os riscos ambientais dos NMs em análises e cenários de longo prazo. Não foi possível localizar um banco de dados com dados unificados, mas como um recorte de um contexto ambientalmente responsável pode ser observado o *NanoDatabase* do governo dinamarquês que foi também objeto de análise de Hansen (2017).

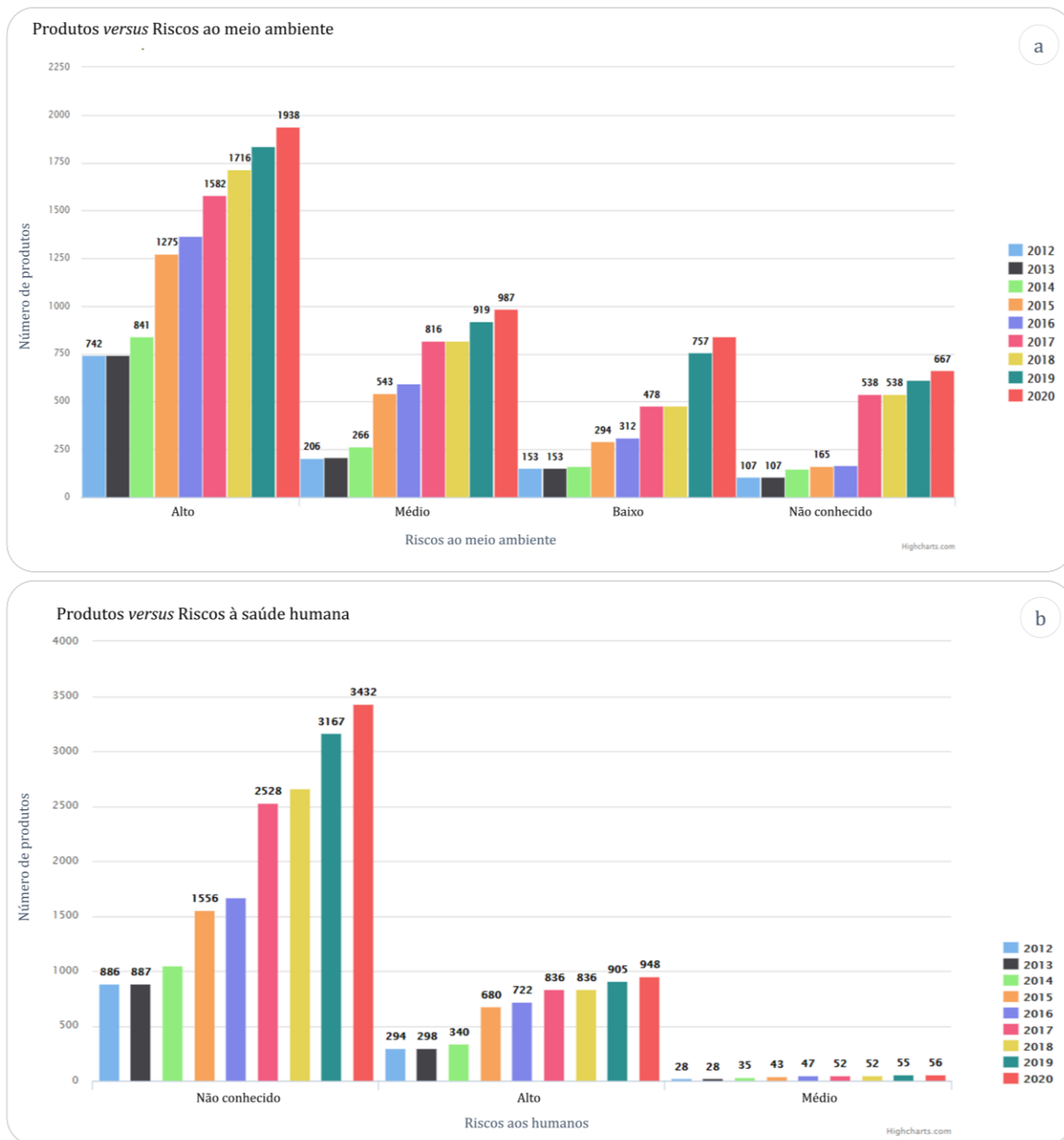
A proposição e apresentação de um novo quadro legislativo adaptado para NMs e suas aplicações denominado “Registro, Avaliação, Autorização, Categorização e Ferramentas para Avaliar Nanomateriais - Oportunidades e Fragilidades” (do inglês REACT NOW: *Registration, Evaluation, Authorization, Categorization and Tools to Evaluate Nanomaterials - Opportunities and Weaknesses*) foram realizadas por Hansen (2017) justamente se baseando nas ações da Dinamarca.

A *NanoRiskCat* é descrita por Hansen (2017) como sendo uma ferramenta de suporte à decisão conceitual para nanomateriais e dependendo do resultado da avaliação, os fabricantes e importadores de nanomateriais poderiam buscar autorização para usos específicos. Seria uma forma de controle primário, desde a produção, mantendo a responsabilidade compartilhada ao longo de toda a utilização e descarte de nanoprodutos.

A Agência Europeia de Substâncias Químicas (tradução livre para *European Chemicals Agency - ECHA*) publicou inúmeros documentos com o intuito de colaborar para o registro das nanoformas comercializáveis. Em especial, as atualizações mais recentes (2018 – 2020) incorporaram questões relacionadas à saúde humana e ao meio ambiente e novos desenvolvimentos na compreensão científica da avaliação de perigo e/ou risco de NMs.

Pelos dados do NanoDatabase, em 2020, mais de 15.000 produtos contêm NMs que não são classificados (identificados). Isso significa dizer que não apenas os riscos não são estudados, mas que os materiais prováveis de serem lançados não são ainda sequer conhecidos. Observe, na Figura 29, os riscos indicados pelo número de produtos comercializados anualmente de acordo com o Banco de NanoDados dinamarquês.

Figura 29 - Riscos associados aos nanoproductos em relação ao meio ambiente (a) e à saúde humana (b).



Fonte: Traduzida de Nanodatabase (<https://nanodb.dk/>).

Assim, quando avaliamos os riscos de exposição ao meio ambiente (Figura 25a), há cerca de 12.000 produtos que apresentam elevada preocupação ambiental (sendo quase 2.000 são materiais lançados em 2020), mais de 5.000 produtos que contêm nanomateriais de médio risco ambiental (sendo quase 1.000 do ano de 2020) e quase 4.000 apresentariam risco baixo. Porém, adicionalmente, mais de 3.000 produtos não têm seus riscos analisados. As preocupações são mantidas para as análises de perigos à saúde humana (Figura 25b). Os dados apenas de 2020 já seriam alarmantes: cerca de 3.400 produtos foram lançados sem que seu risco seja conhecido e cerca de 1.000 produtos apresentam alto risco.

Prajitha, Athira e Mohanan (2019) reforçam que, apesar dos notáveis avanços, os impactos potenciais da Nanotecnologia devem ser analisados com cuidado, pois pode ser gerada uma ampla gama de consequências prejudiciais a sistemas bióticos e abióticos. Hansen (2017) complementa que ainda há não entendimento acerca da interação de diferentes nanomateriais com os sistemas ambientais e como avaliar as questões relevantes dos estágios “finais” para a toxicidade dos nanomateriais. Analisando de uma forma genérica, podemos observar que para um nanomaterial ser registrado e monitorado em qualquer local ele deveria ter alguns fatores observados: i) definir a forma dos nanomateriais (e.g., agregados e/ou individuais); ii) caracterizar suas propriedades físico-químicas; iii) checar se os ensaios vigentes são aplicáveis; iv) identificar se a substância de preocupação pode sofrer modificações ao ser liberada nos compartimentos ambientais; e por fim, iv) estabelecer previamente o plano de avaliação (monitoramento) mais adequado (análises laboratoriais de matrizes ambientais mais relevantes).

Como última questão, pautada justamente na conscientização social quanto à utilização e liberação (intencional ou involuntária) de nanopartículas no ambiente devem ser consideradas de suma importância para o controle do próprio mercado que possa assumir a autonomia das suas escolhas de consumo com base em informações relevantes provenientes de pesquisas, regulamentações como a ISO (que poderia ser considerada válida no Brasil uma vez que é comercializada pela ABNT). Sem dúvida, a regulamentação do uso dos nanomateriais e as implicações à saúde pública e à ecologia decorrentes de seu uso devem ser cuidadosamente estudadas, atualizadas e melhor difundidas entre todos os setores da sociedade. Adicionalmente, deveria ser realizada uma análise do ciclo de vida para os novos nanossistemas antes de suas respectivas utilizações, ou seja, as nanoformas só deveriam ser produzidas em consonância à preservação ambiental.

7. Considerações finais

7.1 Considerações e perspectivas da temática

O desenvolvimento da nanotecnologia com a incorporação de NMs em bens de consumo, medicamentos, insumos para agricultura e para práticas ambientais como a remediação de áreas contaminadas ainda é incipiente e não está completamente consolidado.

Os efeitos que esses produtos terão no meio ambiente e na saúde humana são, muitas vezes, desconhecidos, e medidas de precaução deveriam ser garantidas até que os riscos que esses materiais possam representar tenham sido elucidados. A coevolução de uma nova tecnologia, juntamente com a compreensão das consequências ambientais potencialmente negativas, não tem precedentes e precisaria de colaboração de todos os países, uma vez que a comercialização internacional pode gerar um problema em um local muito distante do local de produção. Normalmente avançamos com a tecnologia e gerenciamos as repercussões no futuro.

Em alguns casos, os efeitos negativos do uso de NMs podem superar os positivos, em especial quando não há projeção de realização de monitoramentos ambientais. Sendo assim, existe uma necessidade latente por mais pesquisas que avaliem a relação existente entre a utilização de nanopartículas com o transporte ambiental, a destinação e os efeitos desses NMs. Processos que afetam a persistência desses materiais também precisam ser determinados, levando-se em consideração peculiaridades hidrogeológicas e pedológicas regionais sob condições climáticas distintas (que podem variar espaço-temporalmente).

Em particular, precisamos construir uma compreensão fundamental dos fatores que afetam a agregação, deposição e, em última instância, a distribuição de NMs manufaturados no meio ambiente. Só então poderemos avaliar o potencial de exposição e estimar as concentrações que seriam esperadas em diferentes partes do meio ambiente.

Uma vez que o potencial de exposição estiver bem definido e a natureza do material ao qual um organismo pode ser exposto for conhecida, poderemos começar a estimar os efeitos potenciais devido a essas exposições. As avaliações de risco tradicionais para NMs não são consideradas possíveis até que várias lacunas sejam resolvidas. Porém, as investigações preliminares, realizando ensaios ecotoxicológicos e modelagem ambiental utilizando informações (ainda que

fragmentadas) possibilitam a avaliação das implicações ambientais e poderão ser aprimoradas à medida que se tornem mais amplos os dados disponíveis.

E, por último, mas não menos importante, é preciso que tenhamos um olhar crítico acerca das legislações sobre essa temática, existem algumas diretrizes internacionais que podem ser utilizadas (como é o caso das normas ISO). Entretanto, não haver uma legislação clara que obrigue a identificação de nanomateriais nas formulações dos produtos comercializados nacionalmente (para qualquer finalidade), abre margem para que tenhamos produtos que já utilizam os produtos da nanotecnologia sem que sejam tomados quaisquer cuidados distintos dos convencionais.

7.2 Perspectivas relacionadas à atuação de gerenciamento de áreas contaminadas e sugestões para trabalhos futuros

As NPs se tornaram uma parte inevitável do estilo de vida contemporâneo, especialmente nos últimos dez anos. Ele pode ser encontrado "em qualquer lugar" em nossa vida cotidiana, desde a indústria eletrônica até o setor de cosméticos, perpassando muitos outros campos de aplicação. Assim, as NPs têm sua inserção no meio ambiente por diferentes fontes e formas.

Uma perspectiva de longo prazo sobre a nanopoluição precisa ser considerada e questões como a avaliação de risco completa deveria ser realizada em cada novo ENMs produzido, antes de serem empregados na confecção de produtos comercializáveis. Processos como reconhecimento da composição de produtos, rotulação e descrição dos ingredientes contidos em um produto poderia ser a base para a utilização de produtos mais ambientalmente apropriados, reduzindo-se a contaminação de longo prazo por contaminantes inicialmente “silenciosos”. As incertezas da utilização de NMs não deveriam reduzir por si mesmas a capacidade de analisarmos os impactos de medidas individuais e, assim, fazer uma escolha consciente entre as opções possíveis.

Pela análise realizada na presente revisão, pode-se afirmar que os riscos ambientais que os nanopoluentes apresentam não estão bem delineados e variam a depender do seu tipo (de acordo com características como material de origem, substância ativa prioritária, forma, entre outras condições).

Ainda que se levantem uma série de questões particularmente relacionadas à sua mobilidade e efeito em cada compartimento ambiental, fica evidente que muitas respostas não podem ainda ser respondidas. Sendo assim, uma gama de diferentes áreas de pesquisa vem atuando em paralelo, seja na área de desenvolvimento de produto, avaliação de riscos, adequação de testes de ecotoxicidade ou de construção de modelos e cenários de risco ambiental e à saúde humana.

O desenho dos sistemas produtivos precisaria prever a redução da potencial poluição causada por NMs (convertidos em nanopoluentes quando liberados no meio ambiente) e apesar de complexa, essa alternativa é factível observando-se o número considerável de produtos que se valem de nanopartículas na sua formulação e consequentemente do alto valor (lucros) desta fração do comércio. Este cuidado (de planejar e prever ainda na concepção dos produtos), pode gerar implicações a médio e longo prazo no controle dos efeitos dos subprodutos da nanotecnologia.

Finalmente, os estudos futuros poderiam em consonância abordar questões como o impacto das NPs na qualidade dos alimentos (plantas e riscos de inserção na cadeia alimentar), ecossistema do solo e definição dos limites aceitáveis para diferentes cenários (urbanos e/ou rurais).

Referências

- AASHIMA; MEHTA, S. K. Chapter 18 - Impact of functionalized nanomaterials towards the environmental remediation: challenges and future needs. Editor: Hussain, C. M. In: Micro and Nano Technologies, Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications, Elsevier, 2020, Pages 505-524, ISBN 9780128167878. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816787-8.00018-1>. Acesso em: 21/09/2020.
- ABBAS, Q. YOUSAF, B.; AMINA; ALI, M. U.; MUNIR, M. A. M.; EL-NAGGAR, A.; RINKLEBE, J.; NAUSHAD, M. Transformation pathways and fate of engineered nanoparticles (ENPs) in distinct interactive environmental compartments: A review, Environment International, Volume 138, 2020, 105646, ISSN 0160-4120. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105646>. Acesso em 11/09/2020.
- ALVES, M. L.; OLIVEIRA FILHO, L. C. I.; NOGUEIRA, P.; OGLIARI, A. J.; FIORI, M. A.; BARETTA, D.; BARETTA, C. R. D. M. Influence of ZnO Nanoparticles and a Non-Nano ZnO on Survival and Reproduction of Earthworm and Springtail in Tropical Natural Soil. Rev. Bras. Ciênc. Solo, Viçosa, v. 43, e0180133, 2019. Available from Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/18069657rbcs20180133>. Acesso em 11/09/2020.
- BALAGNA, C.; PERERO, S.; PERCIVALLE, E.; NEPITA, E. V.; FERRARIS, M. Virucidal effect against coronavirus SARS-CoV-2 of a silver nanocluster/silica composite sputtered coating, Open Ceramics, Volume 1, 2020, 100006, ISSN 2666-5395, disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100006>. Acesso em 11/09/2020.
- BAO, S.; HUANG, M.; TANG, W.; WANG, T.; XU, J.; FANG, T. Opposite effects of the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of Zn in soils amended with ZnO and ZnS nanoparticles, Environmental Pollution, Volume 260, 2020, ISSN 0269-7491, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114045>. Acesso em: 18/09/2020.
- BARAGAÑO, D.; FORJÁN, R.; WELTE, L.; GALLEGO, J. L. R. Nanoremediation of As and metals polluted soils by means of graphene oxide nanoparticles. Sci Rep 10, 1896 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58852-4>. Acesso em 11/09/2020.
- BOLLYN, J.; WILLAERT, B.; KERR, B.; MOENS, C.; ARIJS, K.; MERTENS, J.; LEVERETT, D.; OORTS, K.; SMOLDERS, E. Transformation-dissolution reactions partially explain adverse effects of metallic silver nanoparticles to soil nitrification in different soils. Environmental Toxicology and Chemistry—Volume 37, Number 8—pp. 2123–2131, 2018, <https://doi.org/10.1002/etc.4161>. Acesso em 11/09/2020.
- BRASIL – Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); RESOLUÇÃO Nº 463, DE 29 de julho de 2014. Publicada no DOU nº 144, de 30/07/2014, Seção 1, pág. 85. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=705>. Acesso em 02/11/2020.
- BRASIL – Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em 02/11/2020.

CARBONI, A.; HELMUS, R.; EMKE, E.; VAN DEN BRINK, N.; PARSONS, J. R.; KALBITZ, K.; VOOGT, P. Analysis of fullerenes in soils samples collected in The Netherlands, *Environmental Pollution*, Volume 219, 2016, Pages 47-55, ISSN 0269-7491. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.034>. Acesso em: 02/09/2020.

CEIN - Center for the Environmental Implications of Nanotechnology, University of California – MendNano. Plataforma de acesso ao Multimedia Scenario Design do Modelo RedNano. Disponível em: <https://nanoinfo.org/mendnano/>. Acesso em 19/09/2020.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. CETESB (2001) Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. CETESB, São Paulo, 2001.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. CETESB (2016) Decisão da CETESB. 256/2016 / E. Dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo - 2016”. <https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-OrientadoresDioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>. Acesso em 19/09/2020.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. CETESB (2017 a) Decisão 038/2017 / C. “Procedimento de Proteção da Qualidade do Solo e Águas Subterrâneas” revisão do “Procedimento de Manejo de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gestão de Área Contaminada no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em decorrência da publicação da Lei Estadual 13.577 / 2009 e seus Regulamento, aprovado por meio do Decreto 59263/2013. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>. Acesso em 19/09/2020.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. CETESB (2017b) Instrução Técnica 039 diretoria de controle e licenciamento ambiental. IT - 039/2017 - Gestão de Sites Contaminados (em português). Disponível em https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/12/IT39_2017_Vers%C3%A3o-Final_05dez17-PE.pdf. Acesso em 19/09/2020.

CORDIS - Community Research and Development Information Service. Projeto FP7-NMP; Coordenado pela University of Huddersfield (United Kingdom). Disponível em: <https://cordis.europa.eu/project/id/280581/reporting>. Acesso em: 18/09/2020.

EU - Comissão da União Europeia – Portal de legislações; EU (2011). *Recommendation* 696 – Definição de nanomateriais para a EEA (Agência Ambiental Europeia – do inglês *European Environment Agency*). Disponível em: <http://data.europa.eu/eli/reco/2011/696/oj>. Acesso em 31/08/2020.

EU - Comissão da União Europeia – Portal de legislações; EU (2018). Avaliação de impactos de nanomateriais. Disponível em <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018SC0474&qid=1600789588884&from=EN>. Acesso em 19/09/2020.

FEYNMAN, R. There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics, 1959. Disponível em: https://web.pa.msu.edu/people/yang/RFeynman_plentySpace.pdf. Acesso em 31/08/2020.

FIRDAUS, M. A. M.; AGATZ, A.; HODSON, M. E.; AL-KHAZRAJY, O. S.; BOXALL, A. B. Fate, uptake, and distribution of nanoencapsulated pesticides in soil–earthworm systems and implications for

environmental risk assessment. *Environ Toxicol Chem*, 37: 1420-1429, 2018. Disponível em: [doi:10.1002/etc.4094](https://doi.org/10.1002/etc.4094). Acesso em 20/09/2020.

GALDIERO, S.; FALANGA, A.; VITIELLO, M.; CANTISANI, M.; MARRA, V.; GALDIERO, M. Silver Nanoparticles as Potential Antiviral Agents. *Molecules* 2011, 16, 8894-8918. *Molecules* 2011, 16(10), 8894-8918; <https://doi.org/10.3390/molecules16108894>. Acesso em 31/08/2020.

GARNER, K. L.; SUH, S.; KELLER, A. A. Assessing the Risk of Engineered Nanomaterials in the Environment: Development and Application of the nanoFate Model *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 5541–5551, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05279>. Acesso em 11/09/2020.

GONÇALVES, S. P. C.; STRAUSS, M.; MARTINEZ, D. S. T. The Positive Fate of Biochar Addition to Soil in the Degradation of PHBV-Silver Nanoparticle Composites *Environmental Science & Technology* 2018 52 (23), 13845-13853 DOI: [10.1021/acs.est.8b01524](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01524). Acesso em: 21/09/2020

GRANIKOV, V.; HONG, Q. N.; CRIST, E.; PLUYE, P. Mixed methods research in library and information science: A methodological review, *Library & Information Science Research*, Volume 42, Issue 1, 2020, 101003, ISSN 0740-8188, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lisr.2020.101003>. Acesso em 31/08/2020.

GRILLO, R.; JESUS, M. B.; FRACETO, L. F. Editorial: Environmental Impact of Nanotechnology: Analyzing the Present for Building the Future. *Frontiers in Environmental Science*, 2018. doi=10.3389/fenvs.2018.00034. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenvs.2018.00034>. Acesso em 05/10/2020.

HANSEN, S. React now regarding nanomaterial regulation. *Nature Nanotech* 12, 714–716, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.163>. Acesso: 19/09/2020.

HE, J.; WANG, D.; ZHOU, D. Transport and retention of silver nanoparticles in soil: Effects of input concentration, particle size and surface coating, *Science of The Total Environment*, Volume 648, 2019, Pages 102-108, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.136>. Acesso em 11/09/2020.

HJORTH, R.; COUTRIS, C.; NGUYEN, N. H. A.; SEVCU, A.; GALLEGU-URREA, J. A.; BAUN, A.; JONER, E. J. Ecotoxicity testing and environmental risk assessment of iron nanomaterials for sub-surface remediation - Recommendations from the FP7 project NanoRem. *Chemosphere*. 2017; 182:525-531. [doi:10.1016/j.chemosphere.2017.05.060](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.060). Acesso em 11/09/2020.

IAVICOLI, I.; LESO, V.; BEEZHOLD, D. H.; SHVEDOVA, A. A. Nanotechnology in agriculture: Opportunities, toxicological implications, and occupational risks, *Toxicology and Applied Pharmacology*, Volume 329, 2017, Pages 96-111, ISSN 0041-008X, <https://doi.org/10.1016/j.taap.2017.05.025>. Acesso em 11/09/2020.

JIANG, D.; ZENG, G.; HUANG, D.; CHEN, M.; ZHANG, C.; HUANG, C.; WAN, J. Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron, *Environmental Research*, Volume 163, 2018, Pages 217-227, ISSN 0013-9351. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.01.030>. Acesso em: 02/09/2020.

JOHNSON, R. B.; ONWUEGBUZIE, A. J.; TURNER, L. A. Toward a Definition of Mixed Methods Research. *Journal of Mixed Methods Research*, 1(2), 112–133, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/1558689806298224>. Acesso em 31/08/2020. Acesso em 11/09/2020.

KAH, M.; WENIGER, A-K.; HOFMANN, T. Impacts of (Nano)formulations on the Fate of an Insecticide in Soil and Consequences for Environmental Exposure Assessment. *Environmental Science & Technology* 50 (20), 10960-10967, 2016. Disponível em: [DOI: 10.1021/acs.est.6b02477](https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02477). Acesso: 02/09/2020.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 12, Issue 7, 2019, Pages 908-931, ISSN 1878-5352. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2017.05.011>. Acesso em 31/08/2020.

KIBBEY, T. C. G.; STREVETT, K. A. The effect of nanoparticles on soil and rhizosphere bacteria and plant growth in lettuce seedlings. *Chemosphere*. 2019; Disponível em: doi:[10.1016/j.chemosphere.2019.01.091](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.091). Acesso em: 21/09/2020.

MARCOUX, M.; MATIAS, M.; OLIVIER, F; KECK, G. Review and prospect of emerging contaminants in waste – Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles. *Waste Management*, 33(11), 2147-2156, 2013. Disponível em: doi: [10.1016/j.wasman.2013.06.022](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.022). Acesso em: 20/09/2020.

LARUE, C.; BARATANGE, C.; VANTELON, D.; KHODJA, H.; SURBLÉ, S.; ELGER, A.; CARRIÈRE, M. Influence of soil type on TiO₂ nanoparticle fate in an agro-ecosystem, *Science of The Total Environment*, Volume 630, 2018, Pages 609-617, ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.264>. Acesso em 11/09/2020.

LEPSCH, I. F. 19 lições de pedologia. São Paulo: Oficina de Textos, 2011.

LIANG, S.; DING, L.; SHEN, S.; LIU, W.; LI, J.; XI, X. Assessment of the Remediation Effect of Nano-hydroxyapatite in Exogenous Pb-contaminated Soil Using Toxicity Characteristic Leaching Procedure and Soil Enzyme Activities. *Bull Environ Contam Toxicol* 101, 250–256, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2390-9>. Acesso em 11/09/2020.

LIU, Y.; XU, K.; CHENG, J. Different Nanomaterials for Soil Remediation Affect Avoidance Response and Toxicity Response in Earthworm (*Eisenia fetida*). *Bull Environ Contam Toxicol* 104, 477–483, 2020. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02823-y>. Acesso em: 19/09/2020.

LOUREIRO, S.; TOURINHO, P. S.; CORNELIS, G.; VAN DEN BRINK, N. W.; DÍEZ-ORTIZ, M.; VÁZQUEZ-CAMPOS, S.; POMAR-PORTILLO, V.; SVENDSEN, C.; VAN GESTEL, C. A. M. Chapter 7 - Nanomaterials as Soil Pollutants, In: DUARTE, A. C.; CACHADA, A.; ROCHA-SANTOS, T. (Ed.) *Soil Pollution*, Academic Press, 2018, Pages 161-190, ISBN 9780128498736, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00007-8>. Consultado em: 02/09/2020.

MANDAL, S.; PU, SHENGYAN, S.; ADHIKARI, S.; MA, H.; KIM, D-H.; BAI, Y.; HOU, D. Progress and future prospects in biochar composites: Application and reflection in the soil environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020. Disponível em: DOI: [10.1080/10643389.2020.1713030](https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1713030). Acesso em: 02/09/2020.

MAPA (2020) - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil; Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>. Acesso em 17/09/2020.

MONDELLI, G. (2008) Integração de diferentes técnicas de investigação para avaliação da poluição e contaminação de uma área de disposição de resíduos sólidos urbanos. Tese (Doutorado) Pós graduação em Geotecnia - Universidade de São Paulo, SP.

MOGHADDASI, S.; FOTOVAT, A.; KHOSHGOFTARMANESH, A. H.; KARIMZADEH, F.; KHAZAEI, H. R.; KHORASSANI, R. Bioavailability of coated and uncoated ZnO nanoparticles to cucumber in soil with or without organic matter, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 144, 2017, Pages 543-551, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.074>. Acesso em 11/09/2020.

NRC - National Research Council. A Research Strategy for Environmental, Health, and Safety Aspects of Engineered Nanomaterials, A Research Strategy for Environmental, Health, and Safety Aspects of Engineered Nanomaterials. The National Academies Press, Washington, DC, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.17226/13347>. Acesso em 31/08/2020.

OECD– ENV/JM/MONO (atualizada em 2020) 9; Test No. 318: Dispersion Stability of Nanomaterials in Simulated Environmental Media, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris, ISSN: 2074577X (online), 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1787/9789264284142-en>. Acesso em 17/09/2020.

PARADA, J.; RUBILAR, O.; FERNÁNDEZ-BALDO, M. A.; BERTOLINO, F. A.; DURÁN, N.; SEABRA, A. B.; TORTELLA, G. R. The nanotechnology among US: are metal and metal oxides nanoparticles a nano or mega risk for soil microbial communities?, *Critical Reviews in Biotechnology*, 39:2, 157-172, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07388551.2018.1523865>. Acesso em 31/08/2020.

PRAJITHA, N.; ATHIRA, S.S.; MOHANAN, P.V. Bio-interactions and risks of engineered nanoparticles, *Environmental Research*, Volume 172, 2019, Pages 98-108, ISSN 0013-9351. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.02.003>. Acesso em 21/09/2020.

RAMÍREZ-GARCÍA, R.; GOHIL, N.; SINGH, V. Chapter 21 - Recent Advances, Challenges, and Opportunities in Bioremediation of Hazardous Materials, Editor(s): Vimal Chandra Pandey, Kuldeep Baudh, *Phytomanagement of Polluted Sites*, Elsevier, Pages 517-568, ISBN 9780128139127, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813912-7.00021-1>. Acesso em 11/09/2020.

RAJPUT, V.D.; MINKINA, T.; FEDORENKO, A.; TSITSUASHVILI, V.; MANDZHIEVA, S.; SUSHKOVA, S.; AZAROV, A. Metal oxide nanoparticles: Applications and effects on soil ecosystems, Nova Science Publishers, Inc.; 2018. ISBN: 978-153613267-0; 978-153613266-3. Disponível em: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85048923199&partnerID=40&md5=4f5a1513043c8258a295e2b38dc90d2b>. Acesso em: 02/09/2020.

RDC - ANVISA nº 69/2016. Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (RDC - ANVISA nº 69/2016) aprovando o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/legislacao/?inheritRedirect=true#/visualizar/29510>. Acesso em 15/09/2020.

RHEDER, D. T.; GUILGER, M.; BILESKEY-JOSÉ, N.; GERMANO-COSTA, T.; PASQUOTO-STIGLIANI, T. P. S.; GALLEP, T. B. B.; GRILLO, FRACETO, L. F.; LIMA, R. Synthesis of biogenic silver nanoparticles using *Althaea officinalis* as reducing agent: evaluation of toxicity and ecotoxicity. *Sci Rep* 8, 12397 (2018). Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30317-9>. Acesso em 05/10/2020.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal Chem.* 2016 Jan 5;88(1):546-82, 2017. Disponível em: [doi:10.1021/acs.analchem.5b04493](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04493). Acesso em: 31/08/2020.

SANGANI, M. F.; OWENS, G.; NAZARI, B.; ASTARAEI, A.; FOTOVAT, A.; EMAMI, H. Different modelling approaches for predicting titanium dioxide nanoparticles mobility in intact soil media, *Science of The Total Environment*, Volume 665, 2019, Pages 1168-1181, ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.345>. Acesso em 11/09/2020.

SCHAEFFER, A.; AMELUNG, W.; HOLLERT, H.; KAESTNER, M.; KANDELER, E.; KRUSE, J.; MILTNER, A.; OTTERMANN, R.; PAGEL, H.; PETH, S.; POLL, C.; RAMBOLD, G.; SCHLOTER, M.; SCHULZ, S.; STRECK, T.; ROß-NICKOLL, M. The impact of chemical pollution on the resilience of soils under multiple stresses: A conceptual framework for future research, *Science of The Total Environment*, Volume 568, 2016, Pages 1076-1085, ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.161>. Acesso em 11/09/2020.

SOUZA, L. R. R., POMAROLLI, L. C.; VEIGA, M. A. M. S. From classic methodologies to application of nanomaterials for soil remediation: an integrated view of methods for decontamination of toxic metal(oid)s. *Environ Sci Pollut Res* 27, 10205–10227, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08032-8>. Acesso em: 19/09/2020.

STRAWN, D.; BOHN, H. L.; O'CONNOR, G. A. Soil chemistry. 5. Ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2020. ISBN 9781119515159 (pdf). Disponível em <https://lccn.loc.gov/2019035988>. Acesso em 07/07/2020.

SUN, R.; CHEN, J.; FAN, T.; ZHOU, D.; WANG, Y. Effect of nanoparticle hydroxyapatite on the immobilization of Cu and Zn in polluted soil. *Environ Sci Pollut Res* 25, 73–80, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8063-5>. Acesso: 02/09/2020.

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*, Volume 72, 2018, Pages 389-398, ISSN 0956-053X. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.037>. Acesso em: 02/09/2020.

SVENDSEN, C.; WALKER, L.A.; MATZKE, M.; LAHIVE, E.; HARRISON, S.; CROSSLEY, A.; PARK, B.; LOFTS, S.; LYNCH, I.; VÁZQUEZ-CAMPOS, S.; KAEGI, R.; GOGOS, A.; ASBACH, C.; CORNELIS, G.; VON DER KAMMER, F.; VAN DEN BRINK, N. W.; MAYS, C.; SPURGEON, D. Key principles and operational practices for improved nanotechnology environmental exposure assessment. *Nat. Nanotechnol.* 15, 731–742 (2020). Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0742-1>. Acesso em: 20/09/2020.

TAFAZOLI, M.; HOJJATI, S.M.; BIPARVA, P.; KOOCH, Y.; LAMERSDORF, N. Reduction of soil heavy metal bioavailability by nanoparticles and cellulosic wastes improved the biomass of tree

seedlings. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2017. 180: 683-693. Disponível em: [doi:10.1002/jpln.201700204](https://doi.org/10.1002/jpln.201700204). Acesso em 11/09/2020.

TELEANU, D. M.; CHIRCOV, C.; GRUMEZESCU, A. M.; VOLCEANOV, A.; TELEANU, R. I. Impact of Nanoparticles on Brain Health: An Up to Date Overview. *J. Clin. Med.* 2018, 7, 490. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/jcm7120490>. Acesso em 04/10/2020.

THOMÉ, A., REDDY, K. R., REGINATTO, C.; CECCHIN, I. Review of Nanotechnology for Soil and Groundwater Remediation: Brazilian Perspectives. *Water Air Soil Pollut* 226, 121, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2243-z>.

TORTELLA, G.R.; RUBILAR, O.; DURÁN, N.; DIEZ, M.C.; MARTÍNEZ, M.; PARADA, J.; SEABRA, A.B. Silver nanoparticles: Toxicity in model organisms as an overview of its hazard for human health and the environment, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 390, 2020, 121974, ISSN 0304-3894. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121974>. Acesso: 18/09/2020.

TURAN, N. B.; ERKAN, H. S.; ENGIN, G. O.; BILGILI, M. S. Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity—A review, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 130, 2019, Pages 238-249, ISSN 0957-5820. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.014>. Acesso: 21/09/2020.

US EPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América). EPA (2011) Nanotechnology: Applications for Environmental Remediation, CLU-IN Technology Focus Area Fact Sheet. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/nano-fact-sheet-2011.pdf>. Acesso em 21/09/2020.

US EPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América). EPA (2015) Nanotechnology for Site Remediation: Fact Sheet 542-F-08-009. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/nano_tech_remediation_542-f-08-009.pdf. Acesso em 21/09/2020.

US EPA – *United States Environmental Protection Agency* (Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América). EPA (2017) Technical Fact Sheet – Nanomaterials, 2017. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrrofactsheet_emergingcontaminant_nanomaterials_jan2014_final.pdf. Acesso em 22/09/2020.

USMAN, M.; FAROOQ, M.; WAKEEL, A.; NAWAZ, A.; CHEEMA, A. C.; REHMAN, H. U.; ASHRAF, I.; SANAULLAH, M. Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities, *Science of The Total Environment*, Volume 721, 2020, 137778, ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137778>. Acesso em 11/09/2020.

VAN KOETSEM, F.; WOLDETSADIK, G. S.; FOLENS, K.; RINKLEBE, J.; DU LAING, G. Partitioning of Ag and CeO₂ nanoparticles versus Ag and Ce ions in soil suspensions and effect of natural organic matter on CeO₂ nanoparticles stability, *Chemosphere*, Volume 200, 2018, Pages 471-480, ISSN 0045-6535. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.133>. Acesso em 31/08/2020.

VANZETTO, G. V.; THOMÉ, A. Bibliometric study of the toxicology of nanoescale zero valent iron used in soil remediation, *Environmental Pollution*, Volume 252, Part A, 2019, Pages 74-83. ISSN 0269-7491; Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.092>. Acesso: 19/09/2020.

VISENTIN, C.; TRENTIN, A. W. S.; BRAUN, A. B.; THOMÉ, A. Application of life cycle assessment as a tool for evaluating the sustainability of contaminated sites remediation: A systematic and bibliographic analysis, *Science of The Total Environment*, Volume 672, 2019, Pages 893-905, ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.034>. Acesso: 18/09/2020.

WANG, X.; WANG, S.; PAN, X.; GADD, G. M. Heteroaggregation of soil particulate organic matter and biogenic selenium nanoparticles for remediation of elemental mercury contamination, *Chemosphere*, Volume 221, 2019, Pages 486-492, ISSN 0045-6535. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.073>. Acesso em 11/09/2020.

WEIL, R. R.; BRADY, N. C. *The Nature and Properties of Soils*, 15. Ed. Londres (UK): Pearson Education Limited, ISBN 978-0-13-325448-8, 2017.

XU, J. Introduction; In: XU, J.; WU, J.; HE, Y. *Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment*. Springer: Dordrecht/ Heidelberg/ New York/ London, 2013. Zhejiang University Press; ISBN 978-94-007-5634-2 (eBook); Disponível em: [DOI 10.1007/978-94-007-5634-2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-5634-2). Acesso em 11/09/2020.

XU, N.; HUANGFU, X.; LI, Z.; WU, Z.; LI, D.; ZHANG, M. Nanoaggregates of silica with kaolinite and montmorillonite: Sedimentation and transport, *Science of The Total Environment*, Volume 669, 2019, Pages 893-902, ISSN 0048-9697; Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.099>. Acesso em 11/09/2020.

ZEB, A.; LI, S.; WU, J.; LIAN, J.; LIU, W.; SUN, Y. Insights into the mechanisms underlying the remediation potential of earthworms in contaminated soil: A critical review of research progress and prospects, *Science of The Total Environment*, Volume 740, 2020, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140145>. Acesso em: 19/09/2020.

ZHANG, W.; SUN, R.; XU, L.; LIANG, J.; WU, T.; ZHOU, J. Effects of micro-/nano-hydroxyapatite and phytoremediation on fungal community structure in copper contaminated soil, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 174, Pages 100-109, ISSN 0147-6513, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.048>. Acesso em 11/09/2020.

ZHANG, W., LONG, J., LI, J.; ZHANG, M.; XIAO, G.; YE, X.; CHANG, W.; ZENG, H. Impact of ZnO nanoparticles on Cd toxicity and bioaccumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environ Sci Pollut Res* 26, 23119–23128 (2019). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05551-x>. Acesso em: 02/09/2020.

ZHANG, H.; YUAN, X.; XIONG, T.; WANG, H.; JIANG, L. Bioremediation of co-contaminated soil with heavy metals and pesticides: Influence factors, mechanisms and evaluation methods, *Chemical Engineering Journal*, Volume 398, 2020, ISSN 1385-8947. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125657>. Acesso: 21/09/2020.

ZHU, Y.; XU, F.; LIU, Q.; CHEN, M.; LIU, X.; WANG, Y.; SUN, Y.; ZHANG, L. Nanomaterials and plants: Positive effects, toxicity and the remediation of metal and metalloid pollution in soil, *Science of The Total Environment*, Volume 662, 2019, Pages 414-421, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.234>. Acesso em: 02/09/2020.

Anexo A - Descrição de buscas e considerações acerca da revisão bibliográfica

Neste anexo, estão descritos os principais passos nas buscas realizadas para estrutura esta revisão bibliográfica. Note que várias *strings* de buscas (textos utilizados para definir o material) foram utilizadas e aprimoradas ao longo do processo. Ademais, estão apresentados aspectos e números encontrados em cada uma das bases indexadas utilizadas: *Science Direct (Elsevier)*, *Scopus (Elsevier)*, *Wiley*, *Web of Science (Clarivate Analytics)*, *SAGE Journals Online* e *PubMed (MEDLINE)* e *Nature*.

Inicialmente, foram testadas diferentes *strings* de buscas em uma variada base de dados disponível on-line. A primeira busca realizada consta apenas o termo (*nanocontaminant*) sem o direcionamento do tipo de pesquisa (contaminação ambiental). Em seguida, uma segunda busca foi realizada para filtrar a busca inicial. No entanto, a segunda busca apesar de retornar resultados mais específicos, não necessariamente afunila o primeiro resultado. Sendo assim, ao contrário do que era esperado, o número de referências retornadas pode aumentar significativamente com a busca quando há maiores informações fornecidas à busca.

Uma busca inicial foi realizada pelo buscador do **Google** com o termo “*Nanocontaminant*” e foram localizadas mais de 25 mil referências (em 10/ago/20). A busca foi direcionada para aceitar apenas textos (excluindo citações), com o período definido entre 2016 e 2021, considerando que há publicações já previstas para serem publicadas no próximo ano, mas disponíveis para leituras prévias (“*In press*”). De forma análoga, uma segunda busca foi realizada utilizando os termos “*nanocontaminant*” + “*environment*” + “*soil contamination*” + “*fate*” para que a busca pudesse abarcar arquivos que nos forneçam informações principalmente direcionadas à contaminação que tais elementos causam no solo (consulta em 10/ago/20); porém, mais de 87.000 resultados foram retornados, sendo aproximadamente 5.760 entre 2016 e meados de 2020. Complementarmente, uma busca foi testada especificamente para áreas contaminadas (“*nanocontaminant*” + “*contaminated sites*”), retornando um número de seis resultados, o que não é considerado satisfatório para a inserção de uma base de referências brancas (revisadas por pares). Quanto as *strings* de busca “*nano*”+“*contaminant*”+“*soil*”+“*pollution*” e suas variações (“*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*”) foram testadas, 160.000 resultados foram obtidos considerando o período entre 2016 e 2021.

As buscas realizadas pelo *Google Scholar* visaram a checagem em um dos mecanismos de pesquisa de acesso livre que gera indexação do texto completo ou dos metadados da literatura acadêmica com uma variedade de formatos e áreas de estudos. Para o levantamento do presente trabalho, foram considerados apenas materiais em formato de texto, considerando novamente a utilização de termos simplificados e foram selecionados os materiais do período entre 2016 e 2020 (dados consultados em 10/ago/20). O resultado utilizando a *string* de busca (“*nanococontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) apresentou mais de 340.000 trabalhos entre 2016 e 2020. A *string* combinada (“*nanococontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*”) retornou mais de 2740 resultados.

A *string* de busca (“*nanococontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) apresentou mais de 180.000 resultados na busca na base *Oxford University Press (OUP)*. Porém o termo (“*nanococontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*”) não retornou resultados. Evidenciando o termo “nano” também não foram localizados resultados. Desta forma, a base não foi utilizada na análise posterior.

Na base da *Science Direct (Editora Elsevier)*, a busca realizada com a *string* (“*nanococontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) retornou cerca de 245.000 publicações. Adicionalmente, a busca pela *string* (“*nanococontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*”) retornou ainda aproximadamente 510 artigos entre 2016 e 2020 (consulta em 10/ago/20). Para afunilar os resultados, tendo por finalidade entender como os nanopoluentes se comportam nos compartimentos ambientais, foi pesquisado a *string* de busca (“*nanococontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*”) AND (“*environmental fate*” OR “*fate*”). Nesse caso, o retorno foi de 173 publicações, sendo 122 entre 2016 e 2020. Assim, as 122 referências foram exportadas para a BibTex para ser analisada pelo *software* StArt.

Vale ressaltar que não foram escolhidos apenas artigos *Open Access*, uma vez que significariam uma porcentagem baixa da amostragem resultante da busca direcionada visto que grande parte dos periódicos possuem caráter híbrido (as que são *open source* em geral são pagas pelos autores

e as que não são pagas pelos autores, são pagas pelos leitores e/ou convênios de universidades); sendo apenas três abertas entre as 122 referências na plataforma da Science Direct, por exemplo. Pela base da **Scopus (Editora Elsevier)**, a primeira busca realizada com (“*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) retornou um número superior a 550.000 publicações e destas, 240.000 foram publicadas nos últimos cinco anos. Depois, a busca pela string (“*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*” or “*soil contamination*”) AND (“*environmental fate*” OR “*fate*”) alcançou 1370 publicações. Então a *string* de busca alternativa evidenciando o termo em comum “*nano*” foi adicionada (“*nano*”) AND (“*contaminant*” OR “*material*” OR “*particle*” OR “*metal*”) OR “*pollutant*”) AND (“*soil*”) AND (“*pollution*”) e retornou cerca de 666 artigos no total, sendo cerca de 380 entre 2016 e 2020. Novamente, na tentativa de reduzir o resultado buscado, a *string* de busca complementar (“*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*”) AND (“*environmental fate*” OR “*fate*”) foi testada e retornou 117 artigos, sendo 76 do período entre 2016 e 2020. As 76 referências foram salvas para serem analisadas pelo *software* StArt.

Pela base da **Science Gov (US Gateway)**, a primeira busca realizada com (“*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) retornou um número superior a 800 publicações, sendo cerca de 380 entre os anos 2016 e 2020. Em seguida, a busca pela *string* (“*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*”) retornou cerca de 660 artigos no total, mas 285 artigos do período entre 2016 e 2020. Muitos destes materiais encaminhavam pra links externos, em especial da Pubmed, desta forma, esta base também foi verificada. Pela base da **PubMed (MEDLINE via National Library of Medicine)**, a primeira busca realizada com (“*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) retornou um número superior a 330.000 publicações entre os anos 2016 e 2020. Em seguida, a busca pela *string* (“*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*” OR “*nanopollutant*”) AND (“*soil pollution*”) apenas 6 resultados foram localizados. Então uma *string* de busca alternativa evidenciando o termo em comum “*nano*” foi adicionada (“*nano*”) AND (“*contaminant*” OR “*material*” OR “*particle*” OR “*metal*”) OR “*pollutant*”) AND (“*soil*”) AND (“*pollution*”) e retornou cerca de 90 artigos no total.

Dos 90 materiais localizados, 72 publicações foram entre 2016 e 2020. Como para a *string* de busca ("nanocontaminant" OR "nanomaterial" OR "nanoparticle" OR "nanometal" OR "nanopollutant") AND ("soil pollution") AND ("environmental fate" OR "fate") nenhum resultado foi localizado, mesmo com a tentativa de evidenciar o termo “nano”, as 72 referências anteriores foram salvas para serem analisadas pelo *software* STArt.

Pela base da **Web of Science - Coleção Principal (Clarivate Analytics)**, a primeira busca realizada com (“nano”) AND “contaminant” OR “material” OR “particle” OR “metal” OR “pollutant”) retornou um número superior a 84.000 publicações, sendo cerca de 37.000 publicações entre 2016 e 2020 e restringindo as áreas ambientais. Para a *string* de busca (“nanocontaminant” OR “nanomaterial” OR “nanoparticle” OR “nanometal” OR “nanopollutant”), foram retornados 170.680 resultados, sendo 75.000 entre 2016 e 2020. Como a busca (“nanocontaminant” OR “nanomaterial” OR “nanoparticle” OR “nanometal” OR “nanopollutant”) AND (“soil pollution”) resultou em apenas 11 referências encontradas, usou-se, a busca pela *string* (“nano”) AND (“contaminant” OR “material” OR “particle” OR “metal” OR “pollutant”) AND (“soil”) AND (“pollution”) retornando 57 artigos do período entre 2016 e 2020. As 57 referências foram salvas para serem analisadas pelo *software* StArt.

Pela base da **SAGE Journals Online**, a primeira busca realizada com (“nanocontaminant” OR “nanomaterial” OR “nanoparticle” OR “nanometal” OR “nanopollutant”) retornou um número próximo à 4.000 publicações. Em seguida, pela *string* de busca (“nanocontaminant” OR “nanomaterial” OR “nanoparticle” OR “nanometal” OR “nanopollutant”) AND (“soil pollution”) retornou apenas 4 artigos. Sendo assim, a *string* de busca alternativa, com o termo “nano” em evidência ("nano") AND ("contaminant" OR "material" OR "particle" OR "metal" OR "pollutant") AND ("soil") AND ("pollution"), foi testada e foram localizados 50 artigos desde 2016 que foram salvos para serem analisadas pelo *software* STArt.

O termo “nanocontaminant” foi também pesquisado na base da **Wiley**, retornando 79 arquivos. A *string* de busca (“nanocontaminant” OR “nanomaterial” OR “nanoparticle” OR “nanometal” OR “nanopollutant”) retornou 40 artigos. A *string* de busca (“nanocontaminant” OR “nanomaterial” OR “nanoparticle” OR “nanometal” OR “nanopollutant”) AND (“soil pollution”) retornou 43 artigos que foram salvos para análise posterior.

O termo “nanocontaminant” foi também pesquisado na base da **Nature**. A *string* de busca (“nanocontaminant” OR “nanomaterial” OR “nanoparticle” OR “nanometal” OR

“*nanopollutant*”) retornou 40 artigos. A *string* de busca (“*nano*”) AND (“*contaminant*” OR “*material*” OR “*particle*” OR “*metal*” OR “*pollutant*”) AND (“*soil*”) AND (“*pollution*”) retornou 36 artigos que foram adicionados à análise pelo *software* StArt.

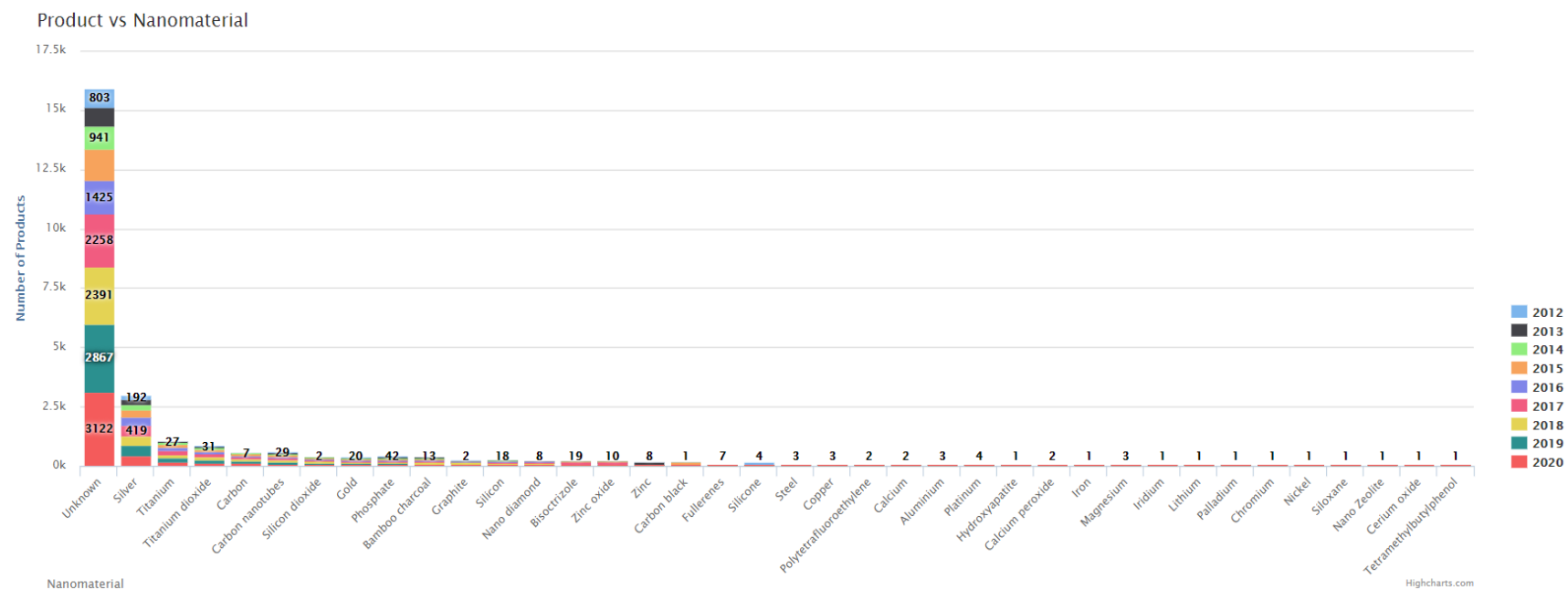
Em uma segunda etapa, devido ao baixo número de publicações brasileiras, em especial para a área de remediação de solos contaminados, que é um dos principais focos deste trabalho, houve uma busca complementar. Assim, foram realizadas novas pesquisas pela CAFE com a mesma base da *string* de busca, porém com os termos “*remediation*” AND “*Brazil*”: (“*nano contaminant*” OR “*nanocontaminant*” OR “*nanopollutant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*”) AND (“*soil pollution*”) AND (“*remediation*”) AND (“*Brazil*”). Na **Science Direct** foram localizados 24 documentos, sendo três aceitos considerando os critérios para a revisão. Dos três materiais, um foi classificado como de máxima relevância para a leitura e dois como tendo alta relevância. No **Scopus**, apenas dois arquivos foram retornados e um deles, mesmo sendo de 2015 (anterior ao período usual considerado nessa pesquisa), foi adicionado à análise do StArt por se tratar de uma revisão específica da realidade brasileira e, portanto, apresentar máxima prioridade de leitura. A base **Springer** retornou 24 artigos nas temáticas envolvidas, sendo que sete foram aceitos para análise, sendo três de máxima relevância, dois de alta relevância e dois de baixa relevância. Vale lembrar que a relevância indicada pelo StArt está relacionada aos critérios definidos e indicariam uma prioridade para a análise dos materiais. A base **Wiley** foi consultada e retornou 6 publicações, porém nenhum dos documentos estava de acordo com os critérios de inclusão determinado. Na base **Web of Science**, mais de 150 artigos foram encontrados para a *string* de busca (“*nano contaminant*” OR “*nanocontaminant*” OR “*nanomaterial*” OR “*nanoparticle*” OR “*nanometal*”) AND (“*soil pollution*”) AND/OR (“*remediation*”), mas quando especificado a inclusão do termo “*Brazil*”, nenhum material foi localizado. Da mesma forma, as bases Sage, Nature e Pubmed não retornaram resultados à busca direcionada ao Brasil.

Desta forma, mais 11 artigos foram adicionados à análise para melhor contextualização do panorama brasileiro, cinco apresentando o máximo de prioridade de leitura, quatro de prioridade alta e apenas dois de baixa relevância. Totalizando, portanto, 458 documentos que foram triados com auxílio do *software* StArt para definição dos materiais que seriam lidos na etapa seguinte (análise e compilado de informações para a revisão).

Apêndice A - Identificação de nanomateriais presentes em produtos (NanoDatabase)

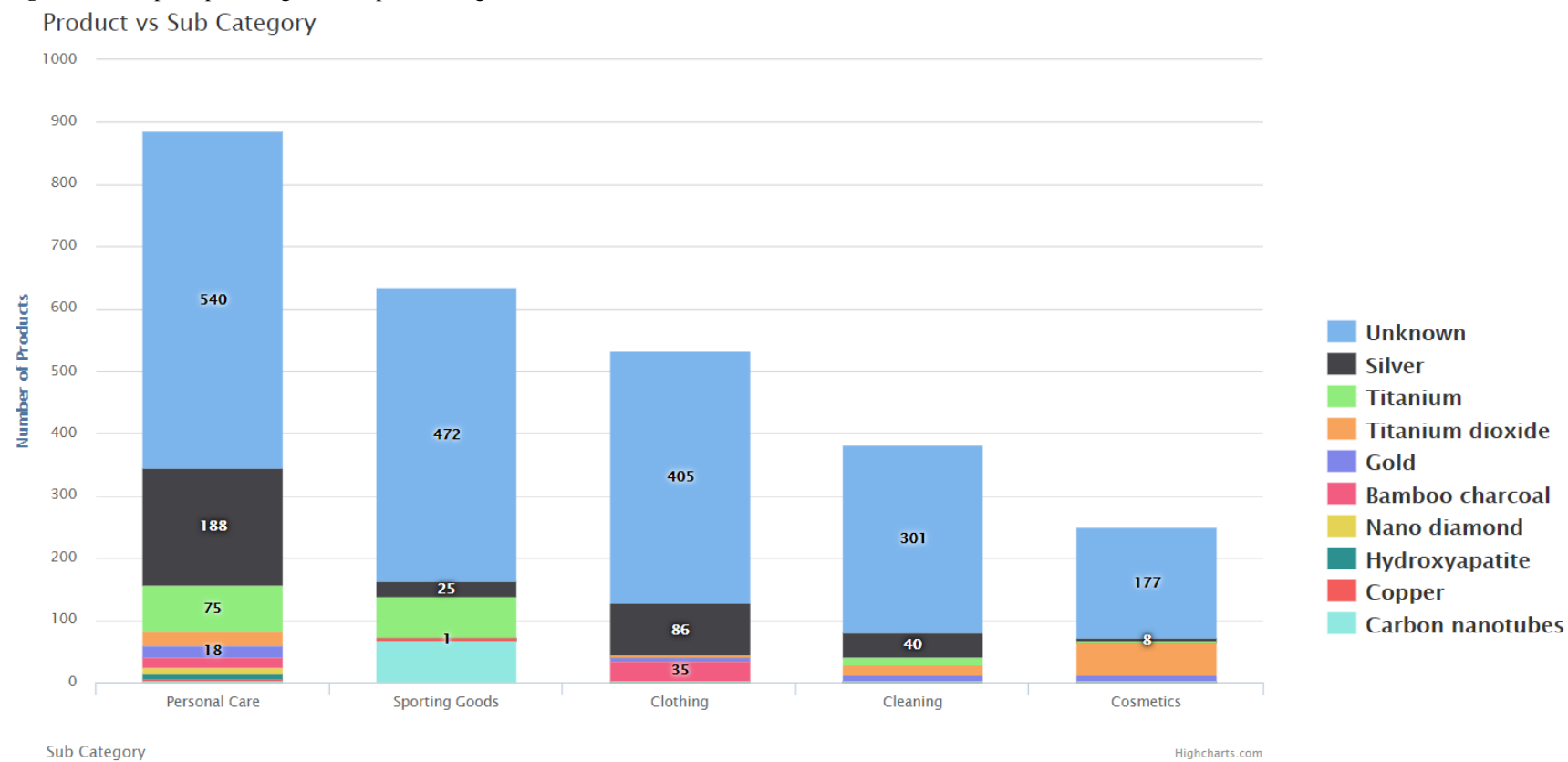
Gráficos gerados pelo portal dinamarquês NanoDatabase sobre as composições principais dos nanomateriais registrados (Figura A1), das classes de maior frequência dos nanoprodutos de (Figura A2) e na Figura A3, pode ser observado um exemplo de composição de nanomateriais comumente encontrados em uma classe aleatória (de materiais de limpeza, no caso). Observe nas que a proporção de “composição não-conhecida” (do inglês “*Unknown*”) é expressiva nos três contextos.

Figura A1 – Frequência de produtos registrados com nanoingredientes.



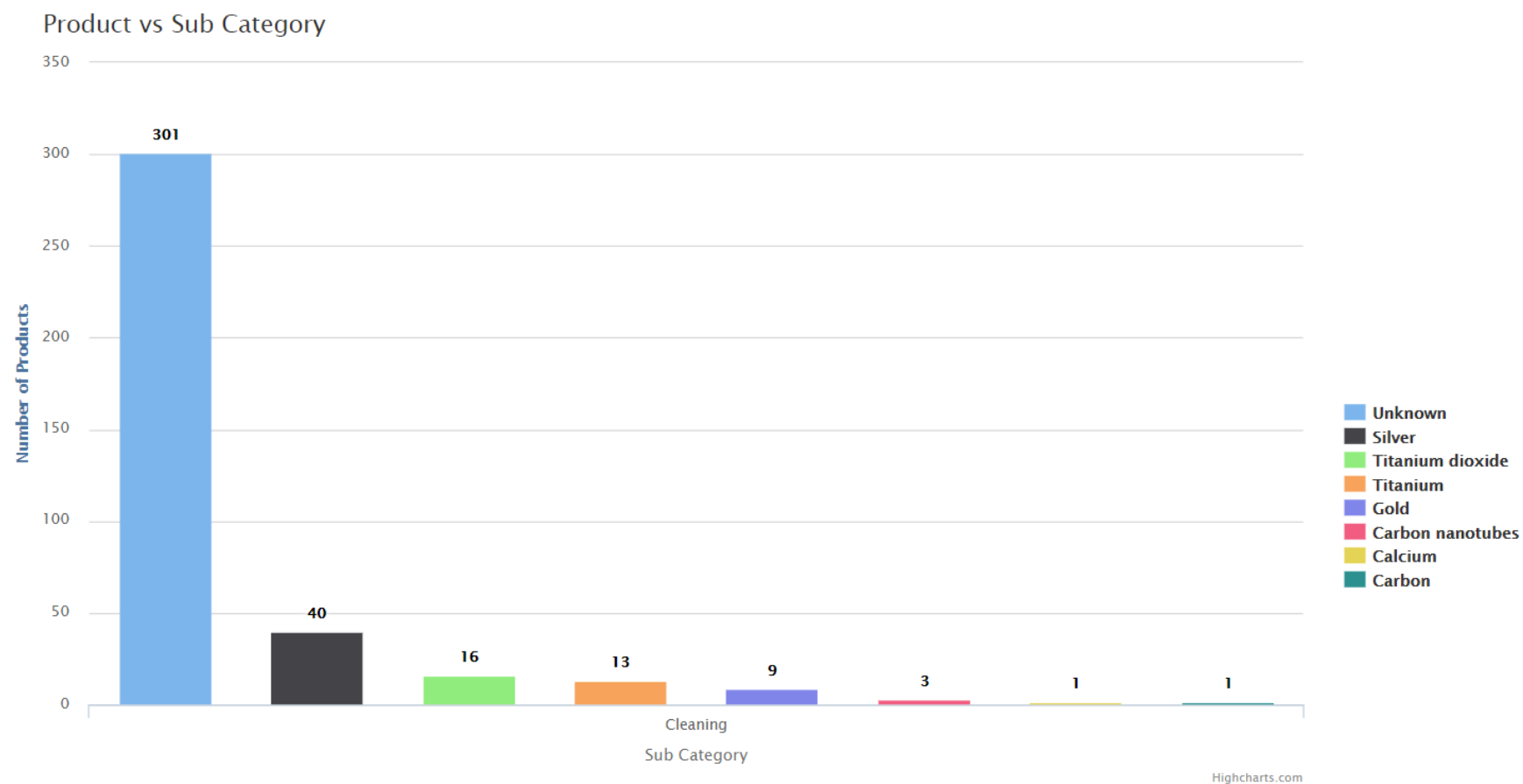
Fonte: <https://nanodb.dk/en/analysis/consumer-products/#chartHashsection>.

Figura A2 – As principais categorias dos produtos registrados contendo nanomateriais.



Fonte: <https://nanodb.dk/en/analysis/consumer-products/#chartHashsection>.

Figura A3 – Análise de uma subcategoria (detalhe da análise anterior Figura A2) quanto aos componentes nanomateriais prioritários.



Fonte: <https://nanodb.dk/en/analysis/consumer-products/#chartHashsection>.