

ARTIGOS

NANOCIÊNCIA & NANOTECNOLOGIA

Disner GR*, Cestari MM**

Resumo

Nanomateriais vêm causando uma revolução na ciência, e sua aplicação na tecnologia está aumentando. Nanopartículas compreendem partículas entre 1 e 100 nanômetros (nm) de tamanho, mas este intervalo pode variar quando relativo à avaliação toxicológica. O uso extensivo e a consequente produção de resíduos de nanomateriais têm levado esses produtos químicos para o meio ambiente, o que causa possíveis contaminações. Portanto, como um assunto interdisciplinar, fez-se, aqui, uma breve revisão sobre alguns aspectos interessantes e contemporâneos da nanotecnologia, especialmente focados em ciências ambientais e da conservação.

Palavras-chave: Nanomateriais. Nanotoxicologia. Ecotoxicologia. Dióxido de titânio.

Nanoscience & Nanotechnology

Abstract

Nanomaterials have been causing a revolution on science, and its application on technology is increasing. Nanoparticles comprehend particles between 1 and 100 nanometers in size, but the range can vary when concerning the toxicological assessment. The extensive use and the consequent production of nanomaterials waste have lead these chemicals to the environment, causing possible contaminations. Therefore, as an interdisciplinary subject, we briefly reviewed some interesting and contemporaneous aspects of nanotechnology, specially focused on environmental and conservation sciences.

Keywords: Nanoparticles. Nanotoxicology. Ecotoxicology. Titanium dioxide.

* Mestre em Genética pela Universidade Federal do Paraná; doutorando do Laboratório de Mutagênese Ambiental pela Universidade Federal do Paraná; disner.rodrigo@gmail.com

** Mestre e Doutora em Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Federal de São Carlos; Professora titular da Universidade Federal do Paraná, Bolsista de produtividade em pesquisa 1D-Ciências Ambientais; margaces@gmail.com

REVISÃO

Partículas de tamanho extremamente pequeno, apresentando uma dimensão entre 1 e 100 nm, estão presentes na natureza há milhares de anos. Apesar disso, os primórdios da nanociência são referidos à década de 1950, quando o físico americano Richard Feynman (vencedor do Prêmio Nobel da Física em 1965) sugeriu a construção e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala nanométrica. A palestra apresentada por Feynman na Reunião da Sociedade Americana de Física foi intitulada *Há mais espaços lá embaixo* (*There's plenty of room at the bottom*) e representou uma nova concepção em nanociência e nanotecnologia. Nessa conferência, Feynman falou sobre os princípios da miniaturização e precisão em nível atômico, e como esses conceitos não violam nenhuma lei conhecida da física. Além disso, descreveu um processo por meio do qual a habilidade de manipular átomos e moléculas pode ser desenvolvida, utilizando um conjunto de ferramentas precisas para construir e operar outro conjunto proporcionalmente menor, e assim por diante, até a escala necessária. Além disso, ele expôs alguns passos necessários de serem tomados, a fim de começar a trabalhar nesse campo inexplorado, incluindo o desenvolvimento de microscópios eletrônicos mais poderosos, ferramentas essenciais na visão do muito pequeno.

Existem sistemas na natureza que alcançam precisão de nível atômico sem a ajuda de *design* humano. Material nanométrico, incluindo fulerenos (C₆₀), ocorre naturalmente a partir de processos de combustão, como incêndios florestais e atividade vulcânica e, indiretamente, a partir da combustão de alta temperatura dos processos industriais. As nanopartículas naturais também incluem as partículas ultrafinas, relevantes no estudo da poluição do ar e sua epidemiologia. As nanoestruturas são constituintes naturais dos seres vivos, originando, por exemplo, as cores iridescentes das asas de borboletas ou o efeito lótus, que faz com que as folhas de algumas plantas sejam altamente hidrofóbicas.

As nanopartículas fabricadas/manufaturadas são aquelas deliberadamente produzidas, em contraste com as que existem na natureza, ou são subprodutos de outras atividades humanas. Nanomateriais manufaturados incluem partículas como as de carbono (fulerenos e nanotubos), óxidos metálicos (por exemplo, TiO₂ e ZnO), nanomateriais metálicos (Au e Ag), semicondutores (*quantum dots*) e nanomateriais orgânicos poliméricos. Por sua singularidade em propriedades físico-químicas, como grande capacidade de penetração, grande área de superfície e atividade química, tornam-se potencialmente atrativas em tecnologias industriais e medicinais.^{1,2}

A nanotecnologia nada mais é do que explorar e aprimorar as capacidades que as nanoestruturas possuem e lhes atribuir novas finalidades. Compreende *design*, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas por meio do controle da forma e do tamanho em escala nanométrica. Esse termo foi cunhado por Norio Taniguchi, em 1957, e não descreve apenas uma singular tecnologia, mas engloba uma gama que opera na escala de blocos de construção de materiais biológicos ou manufaturados. No seu artigo *Sobre o conceito básico de nanotecnologia*, de 1974, Taniguchi desenvolveu as ideias de Feynman em mais detalhes, afirmando que nanotecnologia é a

tecnologia de produção para obter precisão extra-alta e dimensões ultrafinas, ou seja, precisão e finura da ordem de 1 nm. A nanotecnologia é a tecnologia à escala molecular. Pode-se questionar se essa disciplina não existe já com o nome, bem antigo, de química. Porém, a nanotecnologia, em contraste com a química, procura construir novas moléculas e novos materiais juntando os seus constituintes, átomo a átomo, com uma individualidade e uma precisão que não se consegue quando se trabalha com uma multidão de moléculas. Essa tecnologia tem, de fato, bastante de química, mas também física, biologia, medicina, engenharia eletrotécnica, mecânica, química de materiais e biomédica. É interdisciplinar, uma das marcas da ciência moderna, e as diferentes interfaces são ricas de relevantes problemas científicos e oportunidades de geração de novas tecnologias.³

Do ponto de vista científico, um dos aspectos que acaba tendo influência sobre as aplicações dessa tecnologia reside no fato de que, na escala nanométrica, muitas propriedades fundamentais, como químicas, físicas e mecânicas dos materiais, mudam radicalmente. Na dimensão atômica, trabalha-se com leis diferentes, e, assim, devem ser esperados eventos diferenciados, outros tipos de efeitos e novas possibilidades.³ O pequeno tamanho e a ampla área de superfície correspondente das nanopartículas conferem propriedades específicas a elas, por exemplo, fazendo delas desejáveis como catalisadores para reações químicas. A importância da área de superfície torna-se evidente quando se considera que os átomos de superfície ou moléculas desempenham um papel dominante em determinar as propriedades do material bruto; a taxa total de átomos ou moléculas de superfície aumenta exponencialmente com o decaimento do tamanho das partículas, tornando-as mais biologicamente ativas.⁴ No entanto, esse aumento na atividade biológica pode ser tanto positivo quanto negativo ou ambos. Alguns efeitos interessantes são, por exemplo, atividade antioxidante, capacidade de carreamento de terapêuticos e penetração de barreiras celulares para entrega de drogas medicamentosas. Já efeitos indesejáveis podem ser possível toxicidade, indução de estresse oxidativo ou disfunção celular. As mesmas propriedades que fazem das nanopartículas tão atrativas para o desenvolvimento de nanomedicina e para processos industriais específicos podem, também, torná-las deletérios quando interagem com células.

Conceitualmente, existe uma tendência em considerar como nanopartícula um material ou estrutura com não mais que 100 nm de tamanho em pelo menos uma das dimensões. Essa categorização é bastante artificial e arbitrária, especialmente do ponto de vista das interações biológicas. Assim, essa definição é artificial e está ainda em fluxo. A agência americana *Food and Drug Administration* (FDA) usa a definição de 1-1.000 nm para compostos químicos nanométricos e solicita maiores informações dos ingredientes com tamanho menor que 1.000 nm para os produtos que regula, enquanto a Agência Europeia de Medicamentos também define nanotecnologia em uma faixa de tamanho menor que 1.000 nm. Muitas partículas pequenas, que medem mais de 100 nm, apresentam um conjunto similar de comportamentos anatômicos e fisiológicos, como, por exemplo, alta reatividade e biodisponibilidade. Quando se consideram saúde e implicações ambientais, é essencial uma definição de tamanho mais ampla para maior garantia de segurança.⁵

Como produto tecnológico, nanomateriais têm uma história mais recente. Algumas de suas aplicações no setor produtivo: energia (sistemas fotovoltaicos, células solares, baterias, pás para geradores eólicos); iluminação (LEDs em *quantum dots* para iluminação pública, domiciliar e automobilística); no setor automobilístico (pinturas especiais que não riscam ou autolimpantes, catalisadores para gases de escapamento); em embalagens (embalagens com propriedade de barreira, inteligentes e sensíveis a gases de decomposição); em cosméticos (protetores solares, maquiagem); em tecidos (resistência a sujidades, efeito lótus, bactericida); em fármacos (nanoemulsões, *drug-delivery*, terapia de cânceres), e no setor de esportes (roupas esportivas antitranspirantes e antibacterianas, raquetes e tacos), entre outras.³

Em decorrência do extensivo uso dos nanomateriais manufaturados, é inevitável que estes entrem no ambiente de forma contínua a partir de lavagem dos produtos ou de liberação por meio do desgaste durante o período de uso. Eles também estão sendo usados em materiais descartáveis, como filtros e dispositivos eletrônicos, e podem, inevitavelmente, alcançar o ambiente por intermédio de aterros e de outros métodos de eliminação. Dessa forma, nanomateriais têm sido descobertos em locais onde não haviam sido detectados anteriormente ou encontrados em níveis diferentes dos esperados. Estes são genericamente designados contaminantes emergentes, ou *CECs* (*Contaminants of Emerging Concern*), porque o risco associado a sua presença pode não ser claramente conhecido, e a preocupação é recente.⁶ Tais compostos tornaram-se emergentes, especialmente pelo seu uso ter sido intensificado, e a partir de então sua disponibilização e presença nos ambientes ter aumentado. Muitos desses contaminantes ainda não são destacados em legislações ambientais. Sobretudo, no Brasil, essa questão acomoda grande importância em virtude da carência de políticas públicas sobre o tema, bem como dos baixos índices de tratamento de efluentes, que são o principal fator de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Grande parte da discussão sobre saúde e ambiente e implicações de nanopartículas é focada em materiais manufaturados. No entanto, muitas das questões de segurança e regulamentação relativas às nanopartículas fabricadas também são relevantes para as naturais/incidentais. Por exemplo, sabemos que a exposição a grandes níveis de nanopartículas incidentais pela poluição do ar urbano provoca aumento da incidência de doenças e até da morte entre os grupos vulneráveis da população.⁵

Um grande número de atividades tem sido realizado com o olhar voltado para os impactos da nanotecnologia sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente. Por se tratar de uma tecnologia incipiente, ainda não há um histórico importante relativo a tais aspectos, o que determina a necessidade de estudos experimentais intensivos. O rápido desenvolvimento do campo da nanotecnologia tem intensificado a exposição humana e de outros organismos às nanopartículas manufaturadas.⁴ Assim, avaliar a segurança destas deveria ser uma das maiores prioridades, considerando sua ampla distribuição, em razão das aplicações industriais e da sua inevitável presença no ambiente, ocasionando a exposição, direta ou indireta, seja pelo ar, seja pela água e/ou solo. Portanto, são necessários estudos mais detalhados do comportamento, da distribuição e da toxicidade desses compostos.⁷

Conseqüentemente, surgiu a Nanotoxicologia, uma disciplina que pode ser definida como a ciência dos nanodispositivos manufaturados e das nanoestruturas, que lida com seus efeitos em organismos vivos. Essa área de estudo busca acompanhar os progressos tecnológicos e estudar as possíveis implicações deletérias que as propriedades inovadoras conferidas a esses materiais podem causar sobre os seres expostos.

As nanopartículas de dióxido de titânio (nano-TiO₂), por exemplo, são de longe as nanopartículas manufaturadas mais significantes em termos de produção, uso e exposição, com base em estimativas de liberação no ambiente.⁸ Em um estudo específico,⁹ estimou-se que entre 63 e 91% do total de 260.000-309.000 toneladas de nanopartículas manufaturadas produzidas em 2010 acabaram em aterros ou foram liberados em diferentes lugares como solos (8-28%), corpos de água (0,4-7%) e atmosfera (0,1-1,5%).

Além da problemática ambiental que tais contaminantes podem causar no ambiente, ainda há evidências de que nanopartículas podem carrear metais, ou seja, estes têm a capacidade de adsorção à superfície de algumas nanopartículas.¹⁰ Em experimentos com carpa, nos quais foi realizada exposição simultânea de nano-TiO₂ e cádmio, os peixes acumularam 146% mais metal comparados aos peixes expostos apenas ao cádmio.¹¹ O mesmo aconteceu com o metal arsênio em peixes: na presença de nano-TiO₂, os animais acumularam 132% mais metal se comparados àqueles expostos na mesma concentração apenas do arsênio.¹² Como o ambiente apresenta misturas complexas com diversos tipos de contaminantes, tal efeito de carreamento de outras substâncias pelas nanopartículas torna-se um agravante no que se refere à biomagnificação de poluentes ao longo da teia alimentar.

Nanomateriais são regulados sem disposições específicas em todos o mundo, e um grande desafio é que não há métodos completamente padronizados para avaliação do risco do consumo a partir de produtos nanotecnológicos ou um conjunto de métricas acordadas para a caracterização de nanomateriais para determinar as concentrações ambientalmente aceitáveis. Assim, todas as tentativas de expandir o conhecimento acerca da exposição a nanomateriais são válidas. Em virtude do expansivo uso de nanopartículas e do aumento dos riscos de exposição, há uma necessidade urgente de estudos de avaliação de risco e da adoção de uma regulamentação legislativa.¹³

REFERÊNCIAS

1. Borm PJ, Robbins D, Haubold S, Kuhlbusch T, Fissan H, Donaldson K, *et al.* The Potential Risks of Nanomaterials: A Review Carried out for ECETOC. Part Fibre Toxicol. 2006; 3(11):1-35.
2. Kreyling W, Semmler-Behnke M, Muller W. Health Implications of Nanoparticles. J Nanopart Res. 2006; 8(5):543-62.
3. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI). Cartilha sobre Nanotecnologia [Internet]. 2010 [acesso em 2014 out 10]. Disponível em: www.abdi.com.br

4. Oberdorster G, Oberdorster E, Oberdorster J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ Health Perspect.* 2005; 113(7):823-39.
5. Friends of the Earth (FOE). Tiny Ingredients Big Risks: Nanomaterials Rapidly Entering Food and Farming [Internet]. 2014 [acesso em 2016 jul 10]. Disponível em: <http://www.foe.org/news/news-releases/2014-05-new-report-tiny-ingredients-big-risks>
6. United States Environmental Protection Agency (EPA). Contaminants of Emerging Concern [Internet]. 2014 [acesso em 2015 set 10]. *Water Sci Technol.* Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/cec/>
7. Handy RD, Henry TB, Scown TM, Johnston BD, Tyler CR. Manufactured nanoparticles: their uptake and effects on fish – a mechanistic analysis. *Ecotoxicology.* 2008; 17:396-409.
8. Sun TY, Gottschalk F, Hungerbühler K, Nowack B. Comprehensive probabilistic modeling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environ Pollut.* 2014; 185:69-76.
9. Keller AA, McFerran S, Lazareva A, Suh S. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J Nanopart Res.* 2013; 15.
10. Handy RD, Owen R, Valsami-Jones E. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology.* 2008; 17:315-25.
11. Zhang X, Hongwen S, Zhang Z, Niu Q, Chen Y, Crittenden JC. Enhanced bioaccumulation of cadmium in carp in the presence of titanium dioxide NPsparticles. *Chemosphere.* 2007; 67:160-6.
12. Sun H, Zhang X, Niu Q. Enhanced Accumulation of Arsenate in Carp in the Presence of Titanium Dioxide NPsparticles. *Water Air Soil Poll.* 2007; 178:245-54.
13. Kain J, Karlsson HL, Möller L. DNA damage induced by micro- and nanoparticles- interaction with FPG influences the detection of DNA oxidation in the comet assay. *Mutagenesis.* 2012; 27(4):491-500.