

**RAFAEL DO VALLE MELO**

**ANÁLISE DE ECOEFICIÊNCIA DA SINTETIZAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS DE ATRAZINA A PARTIR DA  
AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA E ANÁLISE DE CUSTO**

Sorocaba  
2021

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências  
ambientais*

**RAFAEL DO VALLE MELO**

**ANÁLISE DE ECOEFICIÊNCIA DA SINTETIZAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS DE ATRAZINA A PARTIR DA  
AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA E ANÁLISE DE CUSTO**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Tratamento de Efluentes, Preservação e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Gerson Araújo de Medeiros

Sorocaba  
2021

M528a      Melo, Rafael do Valle  
Análise de Ecoeficiência da Sintetização de Nanopartículas Poliméricas de Atrazina a partir da Avaliação do Ciclo de Vida e Análise de Custo / Rafael do Valle Melo. -- Sorocaba, 2022  
93 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba  
Orientador: Gerson Araújo de Medeiros

1. Atrazina. 2. Avaliação do Ciclo de Vida. 3. Transição de Eco-eficiência. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Análise de Ecoeficiência da Sintetização de Nanopartículas Poliméricas de Atrazina a partir da Avaliação do Ciclo de Vida e Análise de Custo

**AUTOR: RAFAEL DO VALLE MELO**

**ORIENTADOR: GERSON ARAÚJO DE MEDEIROS**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. GERSON ARAÚJO DE MEDEIROS (Participação Virtual)  
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp

Prof. Dr. BRUNO FERNANDO GIANELLI (Participação Virtual)  
Campus de Itapetininga / Instituto Federal de São Paulo - IFSP

Prof. Dr. LEONARDO FERNANDES FRACETO (Participação Virtual)  
Engenharia Ambiental / Unesp ICT Sorocaba

Sorocaba, 22 de novembro de 2021

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus e a minha família que sempre me incentivaram e apoiaram minhas escolhas.

Aos professores Dr. Gerson Medeiros e Dr. Leonardo Fraceto que, além de me auxiliar no desenvolvimento do trabalho aqui apresentado, tiveram paciência e disponibilidade em diversas fases da realização da pesquisa e produção de texto.

Ao Dr. Anderson Pereira por todo o suporte com as atividades e levantamento de informações laboratoriais.

À Anna Caroline dos Santos por toda a contribuição para o levantamento das informações que compuseram o ICV.

À Letícia Araújo por todo o apoio ao longo de todo o mestrado, em especial durante a fase de inserção de dados no SimaPro e realização da AICV.

À Mayara Holtz por todo apoio ao longo da escrita da dissertação.

Aos participantes da banca de qualificação e/ou dissertação final Dr. Felipe Fengler, Dr. Ricardo Gabbay de Souza e Dr. Bruno Fernand Gianelli que puderam contribuir significativamente para este trabalho.

A todos que me deram sugestões e críticas de melhoria, incluindo meus amigos de turma e a todos os professores do programa de Ciências Ambientais do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP Sorocaba.

E por fim, novamente cito o querido professor Dr. Gerson Medeiros, deixando um agradecimento especial a você por acreditar no meu potencial, por me incentivar, por compreender os momentos difíceis que passei este ano, por todas as contribuições de extrema relevância para o desenvolvimento deste trabalho e do artigo submetido para publicação. Você é sensacional!

## RESUMO

Metodologias de síntese de nanopartículas e formas de liberação controlada têm sido desenvolvidas nas últimas décadas para reduzir a concentração de pesticidas como a atrazina no meio ambiente. O presente trabalho tem por objetivo estimar o indicador de ecoeficiência de dois processos de síntese de Nanopartículas Poliméricas (NPo) contendo Atrazina (ATZ) pelos métodos de Nanoprecipitação (NPr) e Dupla Emulsão (DEm) em um laboratório universitário de pesquisas químicas utilizando a Avaliação do Ciclo de Vida (LCA) e Análise do Custo do Ciclo de Vida (ACCV). Para isso, foi elaborado um inventário do ciclo de vida de ambos os processos de síntese, incluindo o levantamento dos fluxos de matéria e energia em laboratório, e complementando as informações do banco de dados Ecoinvent. A metodologia ReCiPe 2016 com abordagem de ponto médio (H) foi usada para realizar a Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida para obter NPo contendo ATZ, na concentração de 1 mg de ATZ por mL de solução final (unidade funcional), usando o software SimaPro. As categorias de impacto selecionadas foram: mudanças climáticas (GW), depleção do ozônio estratosférico (OD), toxicidade cancerígena (HT), acidificação terrestre (AC), ecotoxicidade terrestre (TE), ecotoxicidade de água doce (FE) e esgotamento de recursos fósseis (FS). Para ambos os processos, FE destacou-se entre as categorias de impacto avaliadas, devido ao consumo significativo de energia elétrica. O processo DEm teve um impacto ambiental total 61% maior quando comparado ao processo NPr. A ACCV mostrou que o custo do processo DEm por unidade funcional é 4% maior do que o NPr. Portanto, NPr foi um processo mais ecoeficiente e a transição de ecoeficiência ao adotar o processo NPr em vez de DEm para obter NPo + ATZ representa um ganho de 54%. Duas etapas que ocorrem apenas no processo DEm (sonicação e uso de diclorometano) influenciaram esse resultado. Por esse motivo, a substituição de solventes por outros menos tóxicos e menos poluentes é uma alternativa para melhorar a ecoeficiência no processo de síntese de nanopartículas poliméricas, desde que seja assegurada a mesma eficiência da aplicação do herbicida atrazina nas lavouras.

**Palavras-chave:** Atrazina, Avaliação do Ciclo de Vida, Transição de Eco-Eficiência.

## ABSTRACT

Nanoparticle synthesis methodologies have been developed over the last decades for reducing the concentration of pesticides such as atrazine in the environment. This project has evaluated the eco-efficiency transition of two polymeric nanoparticles (NPO) synthesis processes (Double Emulsion Process – DEm – and Nanoprecipitation Process – NPr) containing atrazine (ATZ) on a laboratory scale using the Life Cycle Assessment (LCA) and Life Cycle Costs (LCC) tools. For that, a life cycle inventory of both synthesis processes was composed, including the survey of matter and energy flows in laboratory, and complementing the information by the Ecoinvent database. ReCiPe 2016 methodology with a midpoint approach (H) was used to carry out the Life Cycle Impact Assessment to obtain NPO containing ATZ, at the concentration of 1 mg of ATZ per mL of final solution (functional unit), using SimaPro software. The impact categories selected were: global warming (GW), stratospheric ozone depletion (OD), human carcinogenic toxicity (HT), terrestrial acidification (AC), terrestrial ecotoxicity (TE), freshwater ecotoxicity (FE) and fossil resource scarcity (FS). For both processes, FE highlighted among the impact categories evaluated, because of the significant electricity consumption. DEm process had a 61% higher total environmental impact when compared to the NPr process. LCC showed that the cost of the DEm process per functional unit is 4% higher than NPr. Therefore, NPr was a more eco-efficient process and the eco-efficiency transition by adopting the NPr process instead of DEm to obtain NPO+ATZ represents a gain of 54%. Two steps that occur only in the DEm process (sonication and the use of dichloromethane) influenced this result. For this reason, substituting solvents with other less toxic and less polluting ones is an alternative for improving eco-efficiency in the synthesis process of polymeric nanoparticles, as long as the same efficiency of the atrazine herbicide application to the crops in the field is assured.

**Keywords:** Atrazine, Life Cycle Assessment, Transition Toward Eco-Efficiency.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Química do Herbicida Atrazina .....	19
Figura 2: Fases de uma ACV .....	27
Figura 3: Fluxograma do Processo Metodológico .....	42
Figura 4: Solução intermediária no processo de Agitação Magnética.....	46
Figura 5: Processo de Sonicação.....	46
Figura 6: Processo de Rotaevaporação .....	46
Figura 7: Soluções Finais de NPo+ATZ produzidas pelos processos de (a) Dupla Emulsão e (b) Nanoprecipitação .....	47
Figura 8: Caracterização das nanopartículas a partir de formulações produzidas pelos processos de (a) Dupla Emulsão e (b) Nanoprecipitação por AFM e DLS.....	48
Figura 9: Sistema de Produto e Fronteiras do Sistema .....	53
Figura 10: Fluxograma do Processo de Dupla Emulsão .....	58
Figura 11: Fluxograma do Processo de Nanoprecipitação.....	59
Figura 12: Categorias de impacto ambiental normalizadas da ACV do Processo de Dupla Emulsão .....	70
Figura 13: Categorias de impacto ambiental normalizadas da ACV do Processo de Nanoprecipitação .....	71
Figura 14: Contribuição Relativa de cada Entrada do Processo nas Categorias de Impacto para o Processo de (a) Dupla Emulsão e (b) Nanoprecipitação .....	74
Figura 15: Comparação Normalizada das Categorias de Impacto Ambiental dos Processos de Dupla Emulsão e Nanoprecipitação.....	77
Figura 16: Custos do Ciclo de Vida dos Processos de Síntese DEm e NPr .....	79
Figura 17: Ecoeficiência dos Processo de DEm e NPr .....	82

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Função, Unidade Funcional e Fluxo de Referência dos Processos de Dupla Emulsão e Nanoprecipitação.....	52
Quadro 2: Lista dos Produtos Químicos Considerados para Inserção de Dados no <i>software</i> Simapro .....	56
Quadro 3: Categorias de Impacto do Método ReCiPe <i>Midpoint</i> selecionadas para o presente trabalho .....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Uso de pesticidas em cada país (Quantidade total em 1 mil toneladas) ...	17
Tabela 2: Análises de Espalhamento Dinâmico de Luz das NPo + ATZ pelos Métodos DEm e NPr .....	49
Tabela 3: Inventário do Ciclo de Vida do Processo de Dupla Emulsão.....	68
Tabela 4: Inventário do Ciclo de Vida do Processo de Nanoprecipitação .....	69
Tabela 5: Valores absolutos de contribuição de impacto por processo e por categoria de impacto.....	76
Tabela 6: Custos Envolvidos nos Processos de Dupla Emulsão e Nanoprecipitação por Unidade Funcional .....	78
Tabela 7: Ecoeficiência de cada processo de síntese de nanopartículas de ATZ.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ACCV</b>	Análise do Custeio do Ciclo de Vida
<b>ACV</b>	Avaliação do Ciclo de Vida
<b>AC</b>	Acidificação Terrestre
<b>AFM</b>	Microscópio de Força Atômica
<b>AICV</b>	Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida
<b>ATZ</b>	Atrazina
<b>CCV</b>	Custo do Ciclo de Vida
<b>DEm</b>	Dupla Emulsão
<b>DLS</b>	Espalhamento Dinâmico de Luz
<b>FD</b>	Esgotamento de Recursos Fósseis
<b>FE</b>	Ecotoxicidade de Água Doce
<b>GW</b>	Mudança Climática
<b>HT</b>	Toxicidade Cancerígena
<b>ICV</b>	Inventário de Ciclo de Vida
<b>mNPs</b>	Nanopartículas Magnéticas
<b>NMMs</b>	Nanomateriais Manufaturados
<b>NPo</b>	Nanopartículas Poliméricas
<b>NPr</b>	Nanoprecipitação
<b>OD</b>	Depleção do Ozônio Estratosférico
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>PDI</b>	Índice de Poli-Dispersibilidade
<b>PEI</b>	Polietilenimina
<b>Pt</b>	Unidade de medida " <i>Point</i> "
<b>PVA</b>	Álcool polivinílico
<b>TE</b>	Ecotoxicidade Terrestre
<b>UF</b>	Unidade Funcional

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>15</b>
2.1 Objetivo Geral .....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
3.1 Os Defensivos Agrícolas.....	16
3.2 A Atrazina e o Risco à Saúde Humana.....	18
3.3 A Nanotecnologia na Agricultura .....	23
3.4 A Avaliação do Ciclo de Vida.....	26
3.4.1 Métodos de Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida.....	29
3.4.2 Tipos de Avaliação de Ciclo de Vida .....	32
3.5 A Aplicação da ACV de Nanopartículas e Nanomateriais .....	33
3.6 A Análise de Ecoeficiência.....	38
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>41</b>
4.1 Detalhamento da Revisão Bibliográfica.....	42
4.2 Detalhamento das Atividades Laboratoriais .....	44
4.2.1 O Processo de Dupla Emulsão.....	45
4.2.2 O Processo de Nanoprecipitação .....	46
4.2.3 Validação das Nanopartículas Poliméricas Contendo Atrazina .....	47
4.3 Detalhamento da Avaliação do Ciclo de Vida.....	50
4.3.1 Entradas para a ACV .....	50
4.3.2 Definição e Elaboração do Inventário de Ciclo de Vida .....	60
4.3.3 Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida .....	61
4.3.4 Interpretação dos Resultados da ACV.....	63
4.4 Detalhamento da Análise do Custo do Ciclo de Vida .....	63
4.5 Detalhamento da Análise de Ecoeficiência .....	65
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>67</b>
5.1 Avaliação do Ciclo de Vida da Síntese de NPo+ATZ .....	67
5.1.1 Inventário do Ciclo de Vida dos Processos .....	67
5.1.2 Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida dos Processos.....	69
5.2 Análise do Custo do Ciclo de Vida da Síntese de NPo+ATZ.....	78
5.3 Análise de Ecoeficiência da Síntese de NPo+ATZ.....	81

<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>83</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial, as demandas para suprir as necessidades básicas da população também aumentaram. No âmbito da alimentação, o desenvolvimento e aumento da produção agrícola é uma forma de atender a demanda por proteínas de origem vegetal. Paralelamente, a utilização de defensivos agrícolas e fertilizantes se tornaram instrumentos necessários para manter a segurança alimentar da população. Neste contexto, observa-se a clara necessidade de buscar elevados rendimentos e alta tecnologia, onde a utilização destes produtos seja apenas o necessário para manter a produção agrícola (OLIVEIRA, J., et al., 2015).

De acordo com Pereira (2013), o uso de tecnologias como máquinas agrícolas e equipamentos modernos, associado ao emprego de fertilizantes, defensivos agrícolas, sementes e matrizes melhoradas, contribuíram para o aumento da produção agrícola. Estima-se que a população global aumente em 2,5 bilhões de pessoas, até 2050, acarretando na necessidade de aumentar 60 por cento da produção agrícola em relação aos níveis produzidos de 2005-2007, para suprir a demanda de alimentos em escala mundial (FAO, 2017).

Os herbicidas são uma classe de substâncias pertencentes aos defensivos agrícolas representando aproximadamente 50% dos agrotóxicos utilizados mundialmente, sendo especificamente empregados para o controle de ervas daninhas (SOUZA, *et.al.*, 2012; OLIVEIRA, 2015).

Dentro da classe de herbicidas, a atrazina é utilizada no controle em pré e pós-emergência das plantas daninhas nas culturas de cana-de-açúcar, milho, soja, trigo, feijão, laranja entre outros, sendo alta a produção desse defensivo em escala mundial (SOUZA, *et.al.*, 2012).

Uma preocupação da sociedade com relação aos defensivos agrícolas está relacionada a contaminação ambiental, derivada principalmente do seu uso intensivo e inadequado e devido a sua alta toxicidade (PEREIRA, 2013).

Nesta perspectiva, ainda há ampla utilização da atrazina no mundo, embora sua utilização já tenha sido proibida em alguns países. Nos locais onde o uso não é mais feito, ainda há persistência no ambiente, sendo a atrazina frequentemente encontrada em águas superficiais e subterrâneas (MORAES, 2019). No Brasil, a atrazina ainda é muito utilizada e os problemas ambientais com este produto são frequentes (VASCONCELOS, 2018; CORREA, 2020)

Por conta desta preocupação, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas, de modo que produtos mais eficientes e menos tóxicos tem grande possibilidade de dominar o mercado agrícola, melhorando a rentabilidade dos produtores rurais (PEREIRA, 2013).

Oliveira, J. *et al.* (2015) observaram que utilizar nanopartículas lipídicas sólidas, contendo atrazina, abrem novas perspectivas para o uso de sistemas de liberação de herbicidas, pois reduzem a quantidade liberada e os riscos ao meio ambiente e à saúde humana.

Uma forma de avaliar a redução dos riscos ao meio ambiente é através de metodologias como a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) dos produtos. Na ACV se analisa os balanços de materiais e energéticos, para a identificação e avaliação sistêmicas do impacto sobre o ambiente de produtos, considerando-se etapas desde a extração dos recursos naturais (matérias primas), seu processamento e manufatura, sua distribuição e utilização até a destinação final pós-consumo (WINDSOR *et al.*, 2018; FARJANA *et al.*, 2019).

Com a aplicação da ACV na síntese de nanopartículas é possível avaliar os impactos positivos e negativos da nanotecnologia no meio ambiente. Neste processo, a ACV ajuda a identificar os riscos potenciais associados às nanopartículas antes de sua implementação na cadeia produtiva e estabelecimento da melhor forma para obtenção do produto (FEIJOO *et al.*, 2017).

Neste contexto, a ferramenta de ACV deve ser considerada uma técnica ambiental, social e economicamente importante em estudos de produção de defensivos

agrícolas, abordando estes dois temas atuais (ACV e nanotecnologia) para contribuir na escolha do melhor processo produtivo.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente estudo teve por objetivo estimar os indicadores de ecoeficiência da sintetização de Nanopartículas Poliméricas (NPo) contendo Atrazina (ATZ) pelos métodos de Nanoprecipitação e Dupla Emulsão em um laboratório universitário de pesquisas químicas por meio da ferramenta Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) e Análise do Custeio do Ciclo de Vida (ACCV).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Elaborar o Inventário do Ciclo de Vida (ICV) dos processos de sintetização de NPo+ATZ;
- Analisar os impactos ambientais do ICV por meio da Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV) e verificar qual etapa e qual categoria de impacto é a maior contribuinte em termos ambientais;
- Analisar os custos do ciclo de vida de cada um dos processos e verificar qual etapa é a maior contribuinte em termos econômicos;
- Realizar uma análise dos indicadores de ecoeficiência de cada um dos processos, de modo a definir qual deles é mais sustentável considerando as vertentes econômicas e ambientais;
- Propor soluções que visam aumentar a ecoeficiência do processo de síntese de nanopartículas aplicadas na agricultura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Os Defensivos Agrícolas

É perceptível a relação do aumento da demanda mundial de alimentos proporcional ao crescimento populacional, sendo necessário o desenvolvimento de sistemas de cultivo de alto rendimento, os quais demandam o uso intensivo de defensivos agrícolas (OLIVEIRA, J. *et al.*, 2015).

Na abrangência global, pragas e gramíneas invasoras chegam a causar 50% na diminuição da produção agrícola. Nesse contexto, o uso de defensivos agrícolas pode reduzir esta perda em cerca de 30% (CORREA, 2020).

Os defensivos agrícolas são definidos como agentes físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso na cadeia de produção e cultivo de produtos agrícolas, com o objetivo preservá-los da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (OLIVEIRA, 2015).

O uso de defensivos agrícolas no Brasil cresceu substancialmente nos últimos trinta anos, em proporção superior a de grandes países produtores agrícolas, como China e Estados Unidos (EUA) (MORAES, 2019). A Tabela 1 apresenta a quantidade de pesticidas usados ou vendidos ao setor agrícola em 1991 e 2018, de acordo com informações publicadas pela *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2021).

Os dados da Tabela 1 mostram que o Brasil esteve entre os que mais ampliaram o consumo de pesticidas a partir do início da década de 90, com aumento de 550% até 2018. Os EUA estão entre os países que mantiveram estáveis o uso e consumo de pesticidas, nesse período, apresentando um aumento de 6% entre os dados de 1991 a 2018. A China é o país que mais consome pesticidas no mundo, tendo alcançado 1.763.000 t em 2018. No período de aproximadamente 30 anos, o seu consumo relativo pouco mais que dobrou. Nota-se ainda que países como Índia, Itália e França tiveram uma redução na quantidade de pesticidas usados ou vendidos ao setor agrícola no mesmo período de análise (FAO, 2021).

Tabela 1: Uso de pesticidas em cada país (Quantidade total em 1 mil toneladas)

<b>País</b>	<b>1991</b>	<b>2018</b>	<b>% de aumento de uso (comparado entre 2018 e 1991)</b>
Alemanha	32	45	41%
Argentina	26	173	565%
Brasil	58	377	550%
Canadá	29	91	214%
China	765	1763	130%
EUA	385	408	6%
França	103	85	-17%
Índia	72	58	-19%
Itália	89	54	-39%
Paraguai	3	20	567%
Uruguai	2	16	700%

Os dados englobam os principais grupos de pesticidas: inseticidas, herbicidas, fungicidas, reguladores de crescimento de plantas e rodenticidas.

Fonte: Adaptado de FAO (2021).

Em 1991, o Brasil consumia cerca de sete vezes menos pesticida quando comparado aos EUA. No ano de 2018 o consumo de pesticidas no Brasil correspondeu a 92% daquele observado nos EUA. De acordo com os dados da FAO (2021), o Brasil foi o terceiro maior consumidor mundial de pesticidas em 2018.

Moraes (2019) descreve que a expansão do consumo de defensivos agrícolas no Brasil está relacionada à diminuição do consumo e proibição de uso em vários países desenvolvidos, uma vez que as restrições brasileiras são menos rígidas. O maior uso de pesticidas traz ganhos de produtividade, o que interfere diretamente no viés econômico da questão. De acordo com Vasconcelos (2018), a venda de defensivos agrícolas no Brasil movimentou em torno de US\$ 10 bilhões por ano, o que representou 20% do mercado global em 2017. Esta expressiva presença no mercado global foi favorecida pela liberalização do setor agrícola nos anos 1990, a qual criou incentivos para o adensamento da produção e o uso mais intensivo de pesticidas (MORAES, 2019).

Com esta expansão, ocorre a ampliação dos interesses de produtores rurais e produtores de pesticidas em evitar que as regulamentações e legislações sejam mais restritivas. Além disso, o crescimento do uso de pesticidas foi parte de um processo

amplo de modernização agrícola, outro setor de grande influência das decisões políticas de liberação de defensivos agrícolas (MORAES, 2019).

As informações disponíveis pelo IBAMA (2020) mostram que, das 620.538 toneladas de ingredientes ativos comercializados no Brasil em 2019, os cinco mais vendidos foram Glifosato (218 mil toneladas), 2,4-D (52 mil ton), Mancozebe (49 mil ton), Acefato (28 mil ton) e Atrazina (23 mil ton), representando 60% do total comercializado.

Muito embora o crescimento do uso de pesticidas no Brasil tenha possibilitado esta vantagem competitiva no mercado mundial, por muito tempo a regulação foi fraca, ocasionando impactos ambientais e humanos. Neste ponto, observa-se uma oposição por parte de setores do Estado e da sociedade, solicitando a introdução de regras mais rígidas. Alguns defensivos agrícolas foram proibidos ou tiveram seu uso limitado e, nos últimos anos, normas técnicas relativas à produção, comercialização, uso e descarte foram introduzidas (MORAES, 2019). Todavia, dos cinco ingredientes ativos mais comercializados no Brasil, a Atrazina (herbicida) e o Acefato (inseticida e acaricida) são substâncias já proibidas na União Europeia devido à sua toxicidade e, mesmo assim, possuem seu uso autorizado pelas regulamentações brasileiras (VASCONCELOS, 2018).

### **3.2 A Atrazina e o Risco à Saúde Humana**

Na agricultura tropical e subtropical, os pesticidas e fertilizantes se tornaram insumos necessários para garantir a produtividade potencial das lavouras. Todavia, Eddleston (2020) descreve que o envenenamento por pesticidas é muito comum em países de baixa e média renda, onde os pesticidas geralmente são usados sem o controle adequado, especialmente para os agricultores e o ecossistema próximo às áreas agrícolas. Segundo esse autor, o envenenamento por defensivos agrícolas é responsável pela morte de mais de 150 mil pessoas por ano em todo o mundo.

Dentre os diversos tipos de defensivos agrícolas, os herbicidas são uma classe de substâncias químicas utilizados para o controle de ervas daninhas. Diversos estudos têm demonstrado que o uso de defensivos agrícolas, incluindo herbicidas, impactam

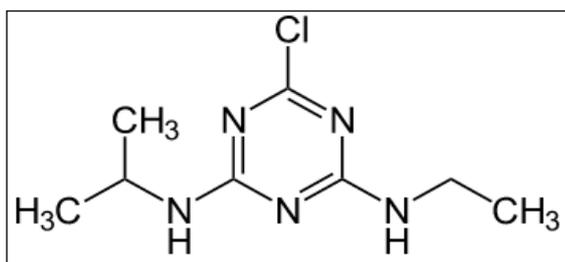
negativamente a saúde humana e ao meio ambiente, por serem potencialmente ecotóxicos, persistentes no ambiente, ocasionando contaminação a partir do uso intensivo e inadequado dos mesmos (CORREA, 2020).

Oliveira (2015) descreve que a dinâmica dos herbicidas no meio ambiente influencia na toxicidade destes compostos para os seres vivos, visto que os processos naturais, como a degradação, podem gerar metabólitos muitas vezes mais tóxicos. Além disso, devido aos processos de bioacumulação, os herbicidas e seus metabólitos podem apresentar toxicidade ao longo da cadeia alimentar. De acordo com Correa (2020), a bioacumulação destes compostos químicos afeta diretamente a estabilidade do ecossistema, a cadeia alimentar e a vida animal.

Dentre 83 defensivos agrícolas, a atrazina (ATZ) foi considerada a maior responsável pela degradação em solo, contaminação de águas subterrâneas, de fontes de águas superficiais e de água potável (JACOMINI, 2002; ABARIKWU & FAROMBI, 2015).

A ATZ (Figura 1) é nome comum para 2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-s-triazina ( $C_8H_{14}ClN_5$ ) classificado como um herbicida triazínico mantido em estado sólido cristalino. Sua massa molecular é de 215,72 g/mol, solúvel em água (33 mol/L a 20-25°C) e alta solubilidade em solventes orgânicos como acetona, éter, benzeno e etanol (JACOMINI, 2002).

Figura 1: Estrutura Química do Herbicida Atrazina



Fonte: Adaptado de Pereira, 2013.

Devido ao seu baixo custo, a ATZ é considerada o herbicida mais utilizado mundialmente, em pré-emergência e pós-emergência no controle de folhas largas, gramíneas e plantas invasoras de diversas culturas, incluindo as de milho, soja e cana-de-açúcar, sendo comercializada em mais de 100 países (CORREA, 2020). Sua

utilização no Brasil, um dos maiores produtores de milho e cana-de-açúcar, é expressivo (OLIVEIRA, 2015).

Embora a aplicação de defensivos agrícolas aumente a produtividade do plantio, o seu uso intensificado gera diversos impactos negativos aos seres humanos e ao meio ambiente. Aos seres humanos podem causar desde náuseas, dores de cabeça e irritações na pele até problemas crônicos, como diabetes, malformações congênitas e câncer. No meio ambiente pode-se citar a contaminação das águas e solo, diminuição no número de organismos vivos e aumento da resistência de pestes (MORAES, 2019).

Devido à ampla utilização da atrazina e devido à sua persistência e mobilidade, este herbicida é frequentemente encontrado em solos e em águas superficiais (lagos, rios, córregos) e subterrâneas em diversas localidades do mundo. Esse composto foi detectado em reservatórios de abastecimento público, mares e até geleiras em áreas remotas, criando preocupações potenciais para a exposição humana (OLIVEIRA *et al.*, 2015; ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; HANSEN *et al.*, 2019).

Pelo seu alto potencial para contaminar as águas subterrâneas, em 2004, a atrazina foi retirada da lista de produtos aprovados na União Europeia. O uso desse herbicida está diminuindo no Canadá, onde muitas formulações já são restritas no oeste do país (ALBUQUERQUE *et al.*, 2020). Apesar do banimento da ATZ, a União Europeia continua a detectá-la em águas superficiais, subterrâneas e potável (HANSEN *et al.*, 2019).

A regulação de agrotóxicos em cada país é um tema politicamente controverso e diretamente associado à distribuição desigual de custos e benefícios regionais. Por um lado, as restrições visam minimizar danos à saúde e ao meio ambiente. Por outro lado, as mesmas restrições implicam em custos adicionais para produtores agrícolas e de pesticidas, menor produtividade e uso mais extensivo da terra. Por esse motivo, o nível de rigidez da regulação de agrotóxicos é influenciado por grupos que ganham ou perdem com estas restrições (MORAES, 2019).

A ATZ possui baixo custo e alta eficiência no combate de ervas daninhas e, por este motivo, ainda é amplamente utilizada na agricultura de vários países, com destaque

para Estados Unidos, Brasil, China e Índia. No Brasil, foram comercializadas 24.731 toneladas deste herbicida em 2017, enquanto nos Estados Unidos são aplicadas mais de 30.000 toneladas anuais (ALBUQUERQUE *et al.*, 2020).

Correa (2020) descreve que, especialmente nos sistemas aquáticos localizados no entorno de propriedades agrícolas, a presença de atrazina e seus metabólitos efetivam a ameaça tanto para o ecossistema aquático quanto para a saúde humana. A ATZ foi identificada em águas subterrâneas e na água potável de consumo de mais de 28 milhões de residentes nos Estados Unidos em 2009 (BARRIOS *et al.*, 2020).

Na avaliação do risco ecológico da atrazina nas águas superficiais da América do Norte, o fitoplâncton foi considerado o organismo mais sensível a esse contaminante, seguido por macrófitas, invertebrados bentônicos, zooplâncton e peixes (ALBUQUERQUE *et al.*, 2020). Corroborando com esta informação, Hansen *et al.* (2019) declararam que a atrazina causa significativo impacto sobre os microrganismos aquáticos alterando radicalmente a estrutura da comunidade, peixes por desregulação endócrina e anfíbios, induzindo ao hermafroditismo em machos expostos. Complementarmente, Barrios *et al.* (2020) descreve que a exposição à atrazina reduz o processo de maturação em ovócitos de rã (células germinativas femininas produzidas nos ovários) e induz a morte nos primeiros estágios da embriogênese.

Segundo o documento de base para o desenvolvimento das Diretrizes para Atrazina e seus metabólitos em água potável, publicado pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2011), estudos realizados até a data de publicação não demonstravam evidências suficientes para caracterizar o risco de carcinogenicidade da ATZ em humanos. Nestas diretrizes já eram apontadas que a ATZ poderia causar alterações na função neurotransmissora e neuropeptídica e possibilidade de abortos, atraso da puberdade e diminuição da liberação de prolactina induzida pela amamentação em mães lactantes.

Estudos experimentais realizados em animais demonstraram e confirmaram que a atrazina é um desregulador endócrino e que ela possui potencial cancerígeno. Ocorrências de linfoma não-Hodgkin (um tipo de câncer que tem origem nas células do sistema linfático e que se espalha de maneira não ordenada) também foram

observadas após a exposição a nitrato-N ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) e atrazina na água potável de Nebraska (EUA). Há indícios também de que quanto maior a exposição à atrazina, maiores são os riscos na saúde pré-natal do feto quando exposto a este herbicida até o sexto meses antes do nascimento (HANSEN *et al.*, 2019).

Correa (2020) descreve que existem evidências demonstrando que locais onde ocorre maior exposição a atrazina, há maior incidência de doenças crônicas humanas, incluindo diabetes, câncer, Parkinson, Alzheimer e esclerose múltipla.

De acordo com a pesquisa realizada por Oliveira *et al.* (2015) e Albuquerque *et al.* (2020), o transporte deste contaminante no meio ambiente pode ser atribuído às suas características, incluindo resistência à decomposição por microrganismos, estabilidade no solo e na água e tempos de meia-vida variando de 14 dias a 4 anos no solo, e de 6 meses a vários anos em água. Os mecanismos de degradação mais comuns são a fotólise e a microbiológica. Esta última, juntamente com a hidrólise do cloro presente no anel triazínico, é a degradação que acontece no solo, porém dependem principalmente das condições de temperatura e umidade do meio.

Barrios *et al.* (2020) estudaram os possíveis impactos do transporte de atrazina em subsuperfície, sob as condições climáticas atuais e futuras, através da modelagem em um local de campo no centro de Nebraska, nos Estados Unidos. Os autores observaram que, no futuro, o aquecimento global aumentará a evapotranspiração e a temperatura média do ar, podendo causar condições de solo mais secas, o que consequentemente reduz a biodegradação da atrazina na fase aquosa. Além disso, outra consequência do clima futuro é que as taxas de infiltração e lixiviação para a ATZ podem ser maiores em comparação com o clima atual, implicando em um possível incremento na contaminação das águas subterrâneas.

A busca por soluções e tecnologias que possam reduzir o impacto da Atrazina é eminente, principalmente em atividade agrícola, que é uma importante fonte de contaminação do meio ambiente com este herbicida (ALBUQUERQUE, *et al.*, 2020).

### 3.3 A Nanotecnologia na Agricultura

Nos últimos anos, ocorreu o crescimento de diversas áreas e o surgimento da necessidade de relacioná-las, seja de forma multidisciplinar, interdisciplinar e/ou transdisciplinar. Pode-se destacar, entre estas relativamente novas áreas, a nanotecnologia (GRAEFF, 2012).

De acordo com Alencar *et al.* (2014), a nanotecnologia é o ramo da ciência focado no desenvolvimento e estudo de técnicas, tecnologias e processos para a preparação, caracterização, manipulação de átomos ou moléculas ou materiais em escala nanométrica (tamanho inferior a 100 nanômetros).

O desenvolvimento e a evolução de novos materiais com estruturas em escala nanométricas sempre foram, e continuam sendo, um desafio para os principais campos da ciência e tecnologia e é perceptível o crescente interesse em todo o mundo. A redução estrutural permite a miniaturização das unidades funcionais, sistemas de propriedades únicas e o desenvolvimento de novos materiais (GRAEFF, 2012).

Quina (2004) afirma que as nanopartículas exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies em escalas maiores (macroscópicas ou superiores). Este fato traz importantes implicações não apenas para o desenvolvimento da nanotecnologia em si, mas também para questões de governança e regulação nas áreas emergentes (ALENCAR *et al.*, 2014).

Neste sentido, estudos realizados por Alencar *et al.* (2014) demonstram que a nanotecnologia tem grande potencial para transformar a ciência e a indústria nas áreas de energia, materiais, meio ambiente e medicina.

Martins (2009) observou que as nanopartículas e/ou produtos nanotecnológicos apresentam alterações em sua natureza de interações de forças entre as moléculas do material e, com isso, geram diferentes impactos junto ao meio ambiente, a saúde humana e a sociedade como um todo.

As propriedades únicas dos materiais em nanoescala os tornam bons candidatos para o projeto e desenvolvimento de ferramentas inovadoras na agricultura sustentável (FRACETO *et al.*, 2016). De acordo com Albuquerque (*et al.*, 2020), a aplicação da nanotecnologia e a introdução de nanomateriais na agricultura podem contribuir para o desenvolvimento sustentável e maximizar a produção global de alimentos.

As formulações baseadas em nanotecnologia na agricultura têm vários objetivos: i) aumentar a dispersibilidade dos compostos ativos; (ii) liberá-los lentamente; (iii) protegê-los contra a degradação prematura causada por fatores ambientais; (iv) direcionar a entrega dos princípios ativos de forma mais eficaz, possibilitando reduções nas quantidades utilizadas (ALBUQUERQUE *et al.*, 2020).

Associada a liberação lenta e controlada e ao direcionamento dos ativos de forma mais eficaz, uma das aplicações da nanotecnologia na agricultura é a substituição ou diminuição da quantidade de defensivos agrícolas (por exemplo, herbicidas e inseticidas) utilizados nos plantios e culturas, observando redução nos impactos ambientais sem perder eficiência do produto aplicado (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Neste contexto, Fraceto *et al.* (2016) descrevem que nanopartículas inorgânicas, poliméricas e lipídicas, sintetizadas pela exploração de diferentes técnicas (por exemplo, emulsificação, gelificação iônica, polimerização, oxidorredução, etc.) podem ser aplicadas no desenvolvimento de nanossistemas inteligentes para a imobilização e liberação de nutrientes no solo. As vantagens destes sistemas são: minimizar a lixiviação; melhorar a absorção de nutrientes pelas plantas; minimizar a eutrofização; e reduzir a transferência de nitrogênio para as águas subterrâneas.

Desta forma, utilizando menores quantidades de agentes ativos e liberando-os de forma controlada, estas técnicas permitem que os agentes permaneçam disponíveis nos locais de destino por longos períodos, nas concentrações necessárias para uma ação eficaz. Isso aumenta a eficiência, reduz a toxicidade e ajuda a evitar a contaminação ambiental. Além disso, essas formulações também ajudam a reduzir o nível de exposição dos trabalhadores rurais aos agroquímicos, diminuindo os efeitos indesejáveis à saúde (ALBUQUERQUE *et al.*, 2020).

O experimento realizado por Oliveira *et al.* (2018) mostrou que o uso do óleo de citronela, planta que tem efeito repelente contra alguns insetos e ácaros, sintetizado e inserido em nanopartículas de zeína, uma proteína extraída do milho, apresenta bons resultados para a agricultura e é eficaz em evitar a aproximação em plantas de feijão do alvo escolhido pelos pesquisadores.

O trabalho de Giroto *et al.* (2017) buscou utilizar nanopartículas de argila e hidroxiapatita para formular um nanocompósito com ureia, que é um fertilizante rico em nitrogênio. Por ser volátil e por emitir óxido nitroso nesse processo, a ureia contribui para o efeito estufa do planeta. Os resultados do estudo mostram que o período em que a ureia tradicional fica no solo é de 14 dias e, quando em nanopartículas, esse período pode ultrapassar 42 dias, além de apresentar até 50% a menos de perda para o ambiente na forma volatilizada.

Pereira (2013) descreve que sistemas de carreamento com nanopartículas resultam em produtos com maiores benefícios para agricultura e meio ambiente, obtendo aumento da distribuição dos defensivos agrícolas na área foliar aplicada proporcionando uma maior eficiência. Além disso, ele aponta outros benefícios como a diminuição de processos de lixiviação e, conseqüentemente, minimização de possíveis contaminações de recursos hídricos subterrâneos.

Estes estudos corroboram com Massini & Jesus (2013) que afirmam que na agricultura o uso de agroquímicos nanotecnológicos (fertilizantes, herbicidas e pesticidas) oferecem uma melhor distribuição e eficácia destes tipos de produtos aplicado no campo.

Acredita-se que o uso de nanopartículas para inseticidas reduza a concentração efetiva de aplicação e prolongue o tempo de ação quando comparado com produtos não baseados em nanopartículas, o que pode reduzir a intoxicação de organismos não alvo (PEREIRA, 2013).

Albuquerque *et al.* (2020) analisaram estudos que indicam que a ATZ encapsulada tem potencial para ser utilizada como alternativa mais ecologicamente correta, pois promove redução da toxicidade devido às características do método de liberação. A

nano / microencapsulação do princípio ativo resulta em ação efetiva contra organismos-alvo, ao mesmo tempo em que apresenta baixa toxicidade para espécies não-alvo.

De acordo com a Nano Nature (2021), atualmente há mais de 350 mil nanomateriais conhecidos ou em estudo e aproximadamente 43 milhões de patentes envolvendo nanotecnologia.

Percebe-se que há um consenso quanto aos benefícios das aplicações da nanotecnologia emergentes em diversas áreas, mas é igualmente reconhecido que os nanomateriais podem apresentar riscos diferentes daqueles do mesmo material em outras escalas (micro ou macro). A falta de conhecimento suficiente sobre as propriedades toxicológicas e ambientais destes materiais em escala nanométrica ainda são um receio para a deliberação e incentivo de seu uso, sendo eminente a necessidade de aprimorar e estudar metodologias de avaliação de risco da nanotecnologia que possibilite identificar os riscos para o homem e o meio ambiente (MASSINI & JESUS, 2013).

A introdução de nanomateriais na área agrícola pode contribuir para uma mudança para práticas mais sustentáveis, reduzindo os danos à saúde humana e ao meio ambiente, ao mesmo tempo em que garante uma utilização mais eficiente de pesticidas e fertilizantes. De qualquer forma, as nanoformulações precisam ser estudadas e avaliadas em termos de eficiência, toxicidade, escala de produção, composição, comportamento de degradação e custo-benefício, preferencialmente em comparação com o análogo convencional (ALBUQUERQUE, *et al.*, 2020).

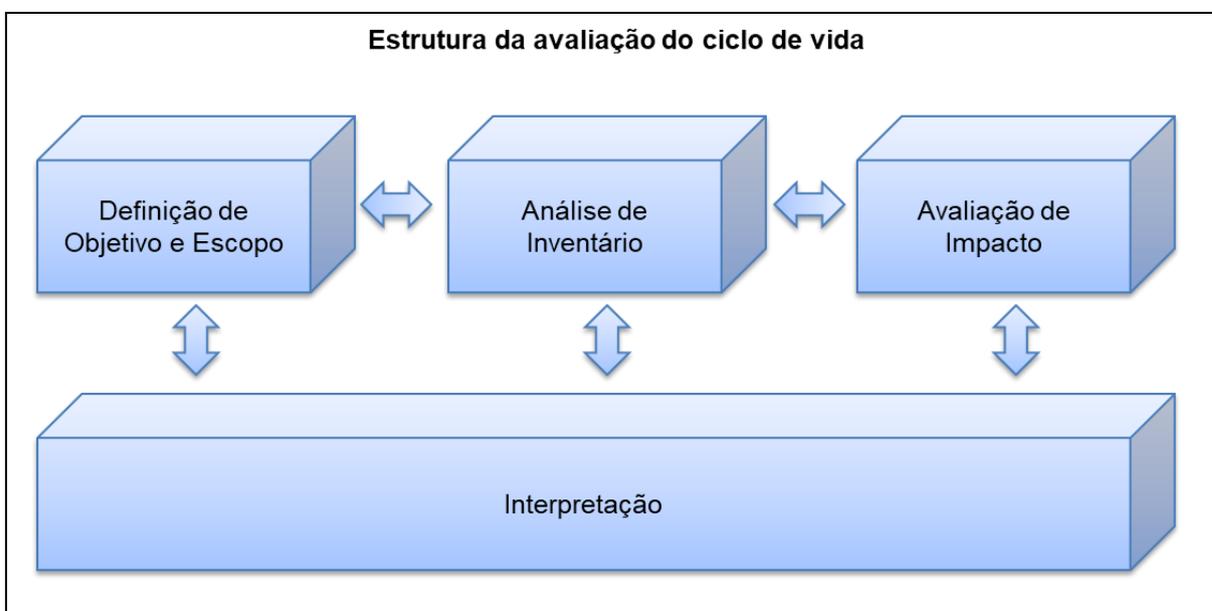
### **3.4 A Avaliação do Ciclo de Vida**

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) tem o intuito de conhecer melhor um produto e entender sua influência sobre o meio ambiente. As ACVs consistem em analisar os balanços materiais e energéticos, para a identificação e avaliação sistêmicas do impacto sobre o ambiente, considerando-se etapas desde a extração dos recursos naturais (matérias primas), seu processamento e manufatura, sua distribuição e utilização até a destinação final pós-consumo (VALT, 2004; NOGUEIRA, 2012).

De acordo com Mendes *et al.* (2016), ao realizar um estudo de ACV e conhecer os impactos causados ao longo do ciclo de vida do produto, as organizações, incluindo entidades públicas, podem controlar impactos ambientais negativos e introduzir melhorias em seus processos.

De acordo com a NBR ISO 14040, a ACV deve incluir a definição de objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impactos e interpretação de resultados, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2: Fases de uma ACV



Fonte: Adaptado de NBR ISO 14040, 2009 Versão Corrigida: 2014.

A NBR ISO 14040 (ABNT, 2014), complementada pelas análises realizadas no estudo de Assis (2009), descreve cada uma das etapas da ACV da seguinte maneira:

- **Definição de Objetivo e Escopo:** Nesta primeira etapa, elabora-se um plano, estabelecendo os pontos que serão considerados, as fronteiras do sistema, descrevendo o motivo da avaliação e a metodologia a ser adotada para a coleta de dados, as unidades funcionais para comparação, ou seja, uma unidade de medida da função que o sistema realiza. Nesta etapa também se define o nível de detalhamento, profundidade e abrangência do estudo, que dependem diretamente do objeto do estudo em particular;

- **Análise de Inventário de Ciclo de Vida (ICV):** nesta fase é feito um levantamento acerca das emissões e das quantidades de energia e matérias-primas utilizadas, ou seja, envolve a coleta dos dados necessários para o alcance dos objetivos do estudo em questão. Essa é a fase mais minuciosa da ACV, pois são consideradas e definidas todas as entradas e saídas que influenciarão na geração de impactos ambientais. Muitas vezes essa fase gera uma mudança no escopo do estudo, pois se notam dificuldades na quantificação de determinados dados, bem como a percepção de que novos dados, não considerados inicialmente, serão necessários;
- **Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida (AICV):** visa avaliar a intensidade e a relevância dos impactos ambientais com base na análise do inventário, determinando a gravidade dos impactos sobre o meio ambiente através da classificação, caracterização e valoração dos impactos. As informações levantadas na fase anterior serão correlacionadas a categorias de impactos ambientais, previamente determinadas, para serem avaliadas. Devido ao extenso levantamento de dados de fluxo de matéria e energia e a necessidade correlacionando-os com os impactos ambientais selecionados para avaliação, um grande volume de informações e cálculos devem ser modelados, o que torna difícil a execução desta etapa da ACV sem auxílio de um método automatizado. Portanto, para obtenção de resposta em impactos quantificáveis, usualmente são utilizados *softwares* confiáveis e com base de dados internacionais e reconhecidas pela comunidade científica para garantir a confiabilidade do estudo. Destaca-se que esta etapa não precisa necessariamente ser feito por *softwares*, podendo ser conduzido por equações e modelagens que relacionem um aspecto ambiental e seu potencial poluidor para determinada categoria de impacto ambiental. Algumas metodologias para esta fase da ACV são delimitadas no item 3.3.1;
- **Intepretação:** etapa final na qual os resultados do ICV e/ou da AICV são discutidos para fazer conclusões, explicar as limitações, oferecer recomendações para uma análise completa do ciclo de vida do produto e tomada de decisão de acordo com a definição de objetivo e escopo.

Os resultados de uma ACV são fornecidos em representações dos impactos reais, e, por este motivo, associam-se a incertezas definidas pelos processos estudados ou limitações de informações e que não podem ser desconsideradas do estudo, devendo ser entendidas e avaliadas na interpretação final dos resultados. Algumas incertezas que frequentemente ocorrem são aquelas relacionadas a incerteza estatística da obtenção de dados, aos diferentes cenários definidos para o estudo e ao conhecimento da modelagem selecionada (DUTRA, 2018).

Dutra (2018) ainda descreve que a utilização da ACV como uma ferramenta de avaliação de impactos ambientais está diretamente associada ao entendimento da situação a ser avaliada e suas suposições. Portanto, quanto mais conhecido o sistema em estudo, menores as incertezas, e mais assertivo o estudo da ACV será.

#### 3.4.1 Métodos de Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida

Até os dias atuais, diversos métodos têm sido usados na literatura de ACV, o que desafia a obter uma informação padronizada para interpretar e comparar os resultados da avaliação de impacto (TEMIZEL-SEKERYAN, *et al.*, 2021).

Apesar de não haver uma metodologia única e da ISO 14.040 não especificar qual a mais recomendada para cada tipo de ACV, todos os métodos usados para a Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV) convertem categorias pré-estabelecidas em indicadores de impacto ambiental (TURK *et al.*, 2020).

A AICV ajuda a interpretação dos estudos de ACV, traduzindo essas emissões e extrações de recursos em um valor (número/pontuações) de impacto ambiental, pois nesta etapa é onde ocorre os chamados fatores de caracterização que indicam o impacto ambiental por unidade de referência (por exemplo, por kg de recurso usado ou emissão liberada) (BORTOLIN, 2009; MAINARDIS *et al.*, 2021).

Existem duas formas principais de derivar fatores de caracterização: *midpoint* e *endpoint*. Fatores de caracterização *midpoint* busca quantificar o impacto em algum lugar ao longo do caminho da geração do impacto ambiental, normalmente no ponto

o qual o mecanismo ambiental é conhecido pelo fluxo ambiental atribuído a categoria em análise (RIVM, 2016). Portanto, nesta abordagem, são convertidas as extrações de recursos naturais e os envios de substância para o meio ambiente em categorias de impactos ambientais “intermediárias” (mudança climática, depleção fóssil, toxicidade, entre outros), ou sejam impactos que ocorrem antes de provocarem ou incorrerem um dano final (dano à saúde humana e ao meio ambiente, por exemplo) (OLIVEIRA, 2019).

No fator de caracterização *endpoint*, os resultados das categorias de impacto ambiental são convertidos em potenciais prejuízos finais ao meio ambiente e ao homem e correspondem a identificação do impacto em três áreas de proteção “finais” (saúde humana, qualidade do ecossistema e escassez de recursos) (RIVM, 2016; OLIVEIRA, 2019).

As duas abordagens são complementares no sentido de que a caracterização *midpoint* tem uma relação mais forte com os fluxos ambientais e uma incerteza relativamente baixa, enquanto a caracterização *endpoint* fornece melhores informações sobre a relevância ambiental ao término dos fluxos ambientais, mas carrega uma maior incerteza (RIVM, 2016).

Além da abordagem *midpoint* e *endpoint*, para gerar os indicadores em uma AICV é necessário escolher uma perspectiva de sustentação, considerando os fatores temporais, capacidade de gerenciamento e nível requerido de evidência ou nível de aceitação de incertezas, sendo elas a individualista, a hierárquica e a igualitária, detalhadas a seguir (RIVM, 2016; OLIVEIRA, 2019; VROM, 2020).

- I. A perspectiva individualista é baseada no interesse de curto prazo, tipos de impacto indiscutíveis e otimismo tecnológico em relação à adaptação humana, sendo os tipos impactos tratados como pontos pacificados.
- II. A perspectiva hierárquica é baseada no consenso científico no que diz respeito ao período de tempo e à plausibilidade dos mecanismos de impacto, considerando-se que os danos podem ser evitados.
- III. A perspectiva igualitária é a perspectiva mais preventiva, levando em consideração o período de tempo mais longo, todas as vias de impacto para as

quais há dados disponíveis e os danos não podem ser evitados, trazendo a abordagem de ocorrências irreversíveis.

Como não há um único método para AICV, ao longo das últimas décadas foram desenvolvidos mais de 50 métodos para converter os impactos ambientais em indicadores para análise (PAVAN, 2019). Destes, é possível destacar três métodos amplamente utilizados na AICV, conforme apresentados a seguir:

- Eco-Indicator 99

Trata-se de um método de ponderação reconhecido para realizar uma AICV. Após a ponderação, os resultados permitem verificar uma única pontuação (impacto ambiental) associada a cada material ou processo, calculada com base na carga ambiental total de um produto ou processo. Quanto maior o indicador, maior o impacto ambiental. A caracterização deste método é *endpoint*, portanto, seus resultados visam quantificar os “danos ambientais” nas três categorias finais de impacto (saúde humana, qualidade do ecossistema e escassez de recursos). As três perspectivas (individualista, hierárquica e igualitária) podem ser selecionadas neste método (SINGH *et al.*, 2018; VROM, 2020).

- CML 2002

O CML 2002 (ou *Dutch Handbook on LCA*) apresenta diretrizes operacionais para a realização de uma ACV e é orientado pela ISO 14040. Esse método é baseado em uma abordagem *midpoint* e contempla mais de 15 categorias de impacto, dependendo dos requisitos do estudo. Este método apresenta um escopo de aplicação global, com exceção das categorias de impacto acidificação e formação de foto-oxidantes, cujo escopo abrange apenas o continente europeu (MENDES *et al.*, 2016).

- ReCiPe 2016

O método ReCiPe foi desenvolvido pela primeira vez em 2008 para alinhar dois métodos de AICV: o método CML 2002 abordagem *midpoint* e o método Eco-Indicador 99 abordagem *endpoint*. O método ReCiPe fornece uma implementação harmonizada

de caminhos de causa-efeito para o cálculo de fatores de caracterização *midpoint* e *endpoint*. Os resultados podem ser dados em 16 categorias de impacto para a abordagem *midpoint* e em 3 categorias para a *endpoint*. Este método é apoiado pelo governo holandês e é comumente utilizado pela comunidade europeia. As três perspectivas (individualista, hierárquica e igualitária) estão incluídas no ReCiPe 2016 (RIVM, 2016; HUIJBREGTS *et al.*, 2017; TURK *et al.*, 2020).

A diversidade de métodos de AICV muitas vezes torna a sua escolha incerta. Portanto, os resultados obtidos por diferentes métodos podem gerar resultados distintos mesmo que o ICV considerado e os valores de entrada sejam os mesmos. Assim, alguns requisitos podem auxiliar a escolha do método da AICV: priorizar métodos internacionalmente aceitos e recomendados por organismos relevantes, métodos cientificamente e tecnicamente válidos, baseados em um mecanismo ambiental identificável e que evitem a dupla contagem de impactos (PAVAN, 2019).

Para o presente trabalho, o método selecionado para realizar a AICV foi o ReCiPe com abordagem *Midpoint* sob a perspectiva hierárquica, pois é um método internacionalmente conhecido para a avaliação de impacto no ciclo de vida (FEIJOO, *et al.*, 2017), é cientificamente e tecnicamente válido e não realiza dupla contagem de impactos em seus cálculos (HUIJBREGTS *et al.*, 2017) e foi utilizado em estudos internacionais publicados e realizados por Huijbregts *et al.* (2017), Renouf *et al.* (2018), Visentin *et al.* (2019) e Temizel-Sekeryan, *et al.* (2021).

### 3.4.2 Tipos de Avaliação de Ciclo de Vida

A ACV permite que uma projeção de cenários futuros e alternativos seja realizada, possibilitando a identificação dos impactos ambientais que podem ser minimizados e o comportamento das fases do ciclo de vida (DUTRA, 2018).

O estudo de Dutra (2018) mostra que a dimensão e extensão de uma ACV podem ser muito variáveis. A avaliação mais conhecida utiliza o conceito do berço ao túmulo, ou seja, abrange os impactos ambientais desde a extração de matéria-prima até a disposição final. Porém, abordagens menores podem ser consideradas, conforme descrito a seguir:

- Berço ao portão: compreende a análise dos potenciais impactos da extração de matéria-prima e recursos naturais até a distribuição do produto, considerando as etapas intermediárias como o transporte e processamento;
- Portão ao túmulo: considera os possíveis impactos da abordagem berço ao portão e ainda considera as etapas de uso e disposição final de um produto;
- Berço ao berço: considera os possíveis impactos até a reintrodução do resíduo ao processo produtivo, ou seja, engloba todas as etapas da abordagem berço ao portão e portão ao túmulo e ainda inclui o reprocessamento (reaproveitamento ou reciclagem);
- Portão ao portão: considera apenas uma determinada etapa do processo produtivo.

### **3.5 A Aplicação da ACV de Nanopartículas e Nanomateriais**

Uma vasta pesquisa foi realizada de modo a obter informações, dados, pesquisas e estudos realizados especificamente sobre ACV de produção de nanopartículas contendo pesticidas, conforme será detalhado no Capítulo 4, item 4.1: Detalhamento da Revisão Bibliográfica. Para fins de embasamento de referencial teórico para o presente estudo, decidiu-se avaliar estudos que abordassem os temas ACV e nanopartículas.

Apesar das deficiências de disponibilidade de dados e informações de inventários específicos e modelos de avaliação de impacto para nanomateriais, nanopartículas e nanoproductos, a ACV é reconhecida e adequada para a avaliação deste tipo de tecnologia emergente e cada vez mais utilizada no mercado mundial (BELOIN-SAINT-PIERRE *et al.*, 2018).

Sobre estudos de ACV de nanopartículas, Salieri *et al.* (2018) também descrevem que esta ferramenta já é reconhecida para avaliar sistematicamente os impactos ambientais potenciais dos nanomateriais manufaturados, destacando dois fatores que dificultam que estudos de ACV sejam realizados no processo de sintetização de nanopartículas: a falta de dados de inventário de ciclo de vida e a escassez de informações sobre a toxicidade de nanomateriais.

Os estudos de ACV de nanomateriais são focados em seu processo de produção e utilizam a abordagem conhecida como do berço ao portão (*cradle-to-gate*). Portanto, não consideram os impactos da liberação de nanomateriais durante o uso do produto e/ou descarte no final de sua vida útil. A razão para excluir processos pós-produção é justificada pela falta de dados de inventário relacionados com uso posterior e estágio de final de vida de nanomateriais. Outro problema identificado é a incerteza em relação às liberações e impactos de nanomateriais no ambiente e a indisponibilidade de informações de toxicidade dos nanomateriais nos atuais bancos de dados de ACV e métodos de avaliação de impacto (TURK *et al.*, 2020).

Feijoo *et al.* (2017) pontuam outras dificuldades inerentes à realização da ACV dos nanomateriais: a incerteza decorrente da natureza imatura da tecnologia em si e a perspectiva relutante dos produtores em fornecer informações abrangentes sobre os processos em desenvolvimento.

Embora muitos estudos tenham sido publicados nos últimos anos, a maioria das questões-chave originalmente identificadas em 2012 ainda permanece sem solução, a saber: (i) definição de unidade funcional adequada, (ii) cobertura insuficiente de emissões ambientais de nanomateriais manufaturados (NMMs) em conjuntos de dados de ICV, (iii) inexistência de consenso sobre a modelagem de nano-liberações e (iv) insuficiência de fatores de caracterização para liberações de NMMs, particularmente para categorias de impacto relacionadas à toxicidade (BELOIN-SAINT-PIERRE *et al.*, 2018).

O estudo de Windsor *et al.* (2018) apresenta uma revisão bibliográfica e fornece uma visão geral dos métodos atualmente usados para avaliar riscos e sustentabilidade no ciclo de vida nanomaterial, incluindo a ferramenta de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).

Ao analisar as ACVs de fabricação de nanoprodutos, os autores expõem que estes geralmente são limitados e omitem estágios ao longo do ciclo de vida do processo. Como os sistemas de avaliação de impacto no ciclo de vida não são específicos para nanomateriais e seus efeitos ecotoxicológicos, a análise dos impactos são dificultadas

e que muitas vezes chegam a resultados inconclusivos. Os autores descrevem que a maior limitação é com relação aos inventários de ciclo de vida, uma vez que muitos estudos sobre ACV de nanomateriais são baseados em dados genéricos, já que dados primários sobre processos não estão disponíveis abertamente (WINDSOR *et al.*, 2018).

No mesmo estudo de Windsor *et al.* (2018), os autores observaram que a avaliação de toxicidade, riscos, efeitos e avaliação da exposição das nanopartículas na saúde humana ainda estão em desenvolvimento, o que indica que os dados quantitativos e confiáveis ainda estão distantes.

De acordo com Beloin-Saint-Pierre *et al.* (2018), a atual escassez de dados experimentais no campo da nanotecnologia torna os modelos de ACV de NMMs desafiadores por duas razões principais. Em primeiro lugar, os profissionais têm a tarefa de caracterizar e modelar NMMs ou nanoproductos e processos que permanecem em desenvolvimento. Em segundo lugar, faltam dados sobre fluxos e concentrações de NMMs em diferentes compartimentos e níveis ambientais.

Diferentemente das análises baseada em dados inteiramente secundários realizadas por Windsor *et al.* (2018), Feijoo *et al.* (2017) buscaram analisar a ACV de preparação e síntese de nanopartículas magnéticas (mNPs) acompanhando e obtendo informações de quatro processos laboratoriais:

- i. Preparação estéril-estabilizada;
- ii. Revestimento com polietilenimina (PEI);
- iii. Precipitação com ácido oleico; e
- iv. Microemulsão reversa para revestimento com sílica.

Os autores definiram a unidade funcional (UF) como sendo a quantidade de mNPs produzidas por lote (em mg) para comparação das sínteses. O Inventário de Ciclo de Vida foi construído com dados primários coletados em procedimento experimental realizado em laboratório (quantidade de matérias-primas, água, produtos químicos, etc.), complementados por dados secundários do banco de dados *Ecoinvent* (2016)

(produção dos produtos químicos, energia utilizada nos processos, transporte e tratamento de efluentes) (FEIJOO *et al.*, 2017).

O *software* SimaPro (versão 8.2.0.0) foi utilizado para a implementação dos inventários e avaliação dos impactos. Dentre as categorias de impacto avaliadas de acordo com o método ReCiPe, destaca-se no estudo as seguintes: mudança climática, depleção do ozônio estratosférico, acidificação terrestre, toxicidade cancerígena, ecotoxicidade terrestre, ecotoxicidade de água doce e esgotamento de recursos fósseis. A tomada de decisão considerou o equilíbrio entre o desempenho das nanopartículas como suportes para imobilização enzimática e os indicadores ambientais (FEIJOO *et al.*, 2017).

Os resultados de Feijoo *et al.* (2017) mostram que, para as diferentes rotas de síntese, o consumo de energia é dominante e o maior contribuinte para quase todas as categorias de impacto, com mais de 90% das cargas do ciclo de vida em alguns casos. Secundariamente, os produtos químicos utilizados no processo também tiveram contribuições representativas, atingindo até 60% das cargas do ciclo de vida em alguns cenários.

Feijoo *et al.* (2017) apresentaram que os mNPs revestidos de sílica (método IV) são a opção mais confiável em relação aos outros suportes para imobilização enzimática, porém, a quantificação dos impactos ambientais avaliados em cada categoria associados à sua produção foi superior aos demais métodos, dificultando sua seleção como mais adequada. O uso de mNPs pelos métodos I e III são opções que apresentam limitações na eficiência de imobilização, apesar de baixo impacto. Já a preparação de mNPs revestidos com PEI (método II) apresentou resultados satisfatórios nos indicadores de imobilização enzimática e impacto ambiental (nas categorias avaliadas).

Comparativamente, o estudo de Windsor *et al.* (2018) demonstra o grau de desconhecimento do impacto de nanopartículas a longo prazo no ambiente durante as fases de uso e descarte, o desconhecimento dos feitos no ambiente e na saúde humana e a incompletude de dados sobre a produção e uso de nanoproductos, dificultando a construção de inventários de ciclo de vida adequados. Este trabalho

também destacou dois principais desafios atualmente encontrados com a aplicação da ACV aos nanoproductos: a falta de relatórios comparáveis e a indisponibilidade de dados, implicando em grandes incertezas associadas à estimativa dos impactos ambientais na síntese de mNPs. Apesar destas limitações, Feijoo *et al.* (2017) conseguem minimizar estas lacunas ao obterem dados primários, a partir de experimentos laboratoriais, gerando dados um pouco mais conclusivos, mas ainda sim obtidos a partir de premissas e pressupostos. Feijoo *et al.* (2017) também consideraram a variável eficiência de imobilização enzimática para definição do melhor método, não se limitando apenas às questões e variáveis ambientais que naturalmente a ACV aborda.

Corroborando com os resultados de Feijoo *et al.* (2017), Asmatulu *et al.* (2020) demonstraram que o processo de fabricação de nanomateriais envolve um consumo excessivo de energia elétrica, significativamente superior ao processo em macro escala. Em contrapartida, a inclusão de nanomateriais no produto gera o aumento da vida útil dos mesmos. Portanto, as preocupações ambientais e de saúde são reduzidas, bem como o uso de matérias-primas virgens, o consumo de energia para fabricação de novos produtos com menor tempo de vida e as alocações de resíduos derivados destes produtos de tempo de vida reduzido em aterros sanitários. Como resultado, o aumento da expectativa de vida e da eficiência desses produtos abre novas possibilidades para uma fabricação sustentável, acreditando-se que o consumo de energia elétrica para a produção de nanomateriais cause menos impactos ambientais adversos quando comparados com os demais impactos e contribuições da produção do produto não nano (convencionais).

Dada à importância da ACV e de ferramentas que analisam a sustentabilidade de produtos ao longo do seu ciclo de vida, observa-se a necessidade premente de que os processos de sintetização de nanopartículas sejam amplamente estudados e sirvam para estender as ACVs e decisões estratégicas para seleção de métodos ambientalmente adequados.

### 3.6 A Análise de Ecoeficiência

É notório que atualmente os impactos ambientais de produtos e serviços têm se tornado uma preocupação cada vez maior para governos, organizações públicas, privadas e para o público em geral (VÁSQUEZ-IBARRA *et al.*, 2020). Entretanto, diversos autores destacam que, por mais que as preocupações ambientais existam e sejam consideradas por estas organizações e pela sociedade, os valores, custos e/ou investimentos necessários para melhorar processos e minimizar impactos ambientais são um fator chave na tomada de decisão para definir a implementação de uma melhoria no desempenho ambiental (VÁSQUEZ-IBARRA *et al.*, 2020; ROSA *et al.*, 2021; HARRIS *et al.*, 2021; ABDELLA *et al.*, 2021; CHANCHAROONPONG *et al.*, 2021). Corroborando com estes autores, Grosse-Sommer *et al.* (2020) afirmam que decisões de negócios são mais facilmente tomadas quando baseadas em termos monetários, em vez de ambientais.

Resende *et al.* (2019) estudaram potenciais impactos ambientais de duas pequenas estações de tratamento de efluentes (ETE). Esses autores descrevem que não basta avaliar o desempenho ambiental de uma ETE, afirmando que uma análise dos aspectos econômicos deve ser considerada, pois altos custos e investimentos podem inviabilizar um projeto.

Dentro desta óptica, observa-se uma forte necessidade de metodologias que permitam uma avaliação integrada do desempenho ambiental e econômico. Uma forma de lidar simultaneamente com estes dois aspectos é através de estudos ou análises de ecoeficiência (VÁSQUEZ-IBARRA *et al.*, 2020).

Para realizar suas análises integradas das vertentes ambientais e econômicas, Lorenzo-Toja *et al.* (2015), Costa *et al.* (2018), Windsor *et al.* (2018), Grosse-Sommer *et al.* (2020), Abdella *et al.* (2021) e Chancharonpong *et al.* (2021) utilizaram a ferramenta de ACV para determinar e quantificar o desempenho ambiental em seus estudos. Conforme discutido no item 3.4, a ACV é uma ferramenta válida e reconhecida para este fim. A integração dos aspectos econômicos e ambientais está inserida no conceito de ecoeficiência (PAES *et al.*, 2020).

Vásquez-Ibarra *et al.* (2020) realizaram uma revisão da literatura abrangente e estruturada de modo a analisar as metodologias que integravam ACV e análises econômicas para avaliação da ecoeficiência em mais de 60 artigos científicos. Em relação às variáveis econômicas, os autores identificaram duas abordagens distintas mais comumente aplicada. Uma utiliza variáveis operacionais, como quantidade de recursos utilizados no processo produtivo em estudo (quantidade de fertilizantes, energia, ração, entre outros) e outra utiliza variáveis monetárias, como valor adicionado, preço ao consumidor e custo da operação. Além disso, essas abordagens podem ser mescladas para representar os aspectos econômicos do processo em estudo. Segundo os autores, o viés econômico mais comumente adotado é a que utiliza variáveis operacionais.

Um método que utiliza variáveis operacionais para determinação dos aspectos econômicos é a análise de Custeio do Ciclo de Vida (CCV). O CCV permite determinar o custo total de um projeto ao longo de todo o seu ciclo de vida, considerando custos incorridos ao longo das etapas do ciclo de vida de um sistema. Em estudos de CCV, normalmente são considerados os custos relacionados ao consumo de eletricidade, produtos químicos, manutenção, reparos, substituição de equipamentos e descarte de resíduos (RESENDE *et al.*, 2019).

Harris *et al.* (2021) descrevem que CCV pode considerar despesas de capital e despesas operacionais e podem ser projetados para o cenário atual (normalmente conhecido pelos sistemas avaliados em ACVs) e futuros. Os autores avaliaram quatro métodos de estudos de CCV para tratar as salmouras e recuperar a água, sais e compostos minerais em efluentes industriais e buscaram desenvolver uma abordagem unificada para analisar com robustez e consistência a ACV e CCV em questão. Em termos de custos, foi observado que o CCV é sensível aos custos de energia, produtos químicos e receita de subprodutos recuperados e que em termos ambientais há destaque também para o consumo de produtos químicos e de energia. Esses autores concluíram que esforços em inovações no tratamento de efluentes industriais devem se concentrar na redução de produtos químicos, reutilização ou mudança para produtos químicos de menor impacto e uso de energia renovável.

Em seu estudo, Rosa *et al.* (2021) realizaram uma análise de CCV de um processo de tratamento químico usado para reciclar um compósito termofixo levando em considerando os custos de materiais, energia, transporte e mão de obra. O CCV foi incorporado na ACV do mesmo processo, também desenvolvida pelos autores. A partir da ACV do processo de reciclagem, os autores obtiveram significativa redução de impactos na categoria potencial de aquecimento global (categoria focada no trabalho em questão) e expressiva economia de custos evitados no processo que não considera a reciclagem do material em seu fluxo de produção. Estas quantificações permitiram que os autores propusessem melhorias inclusive no processo de reciclagem, que foram inicialmente confirmadas a partir de um processo experimental desenvolvido pelos autores, mais ainda em fase de desenvolvimento.

Observa-se, portanto, os diversos benefícios de estudos e análises de ecoeficiência para o meio ambiente, podendo-se destacar a liberação reduzida de produtos químicos perigosos, maior durabilidade e vida útil de produtos, busca por alternativas ou mudança de consumo de energia por recursos naturais renováveis, redução na intensidade de consumo de materiais e energia e adoção da reciclagem em processos produtivos (GROSSE-SOMMER, 2020).

A partir de análises de ecoeficiência e combinações de ACVs e CCVs, é possível definir indicadores de ecoeficiência a partir do impacto calculado nos indicadores ambientais e o valor econômico agregado. Esses indicadores podem ajudar as partes interessadas a abordar questões ambientais e socioeconômicas de maneira integrativa (ABDELLA *et al.*, 2021)

Por fim, é nítido que o uso combinado de ACV com avaliações econômicas também pode ajudar a identificar benefícios e desafios das diferentes formas de síntese de nanomateriais (TEH *et al.*, 2021; VINSENTIN *et al.*, 2019), alinhado com estratégias de desempenho de sustentabilidade em sistemas de gestão de culturas agrícolas (COSTA *et al.*, 2018).

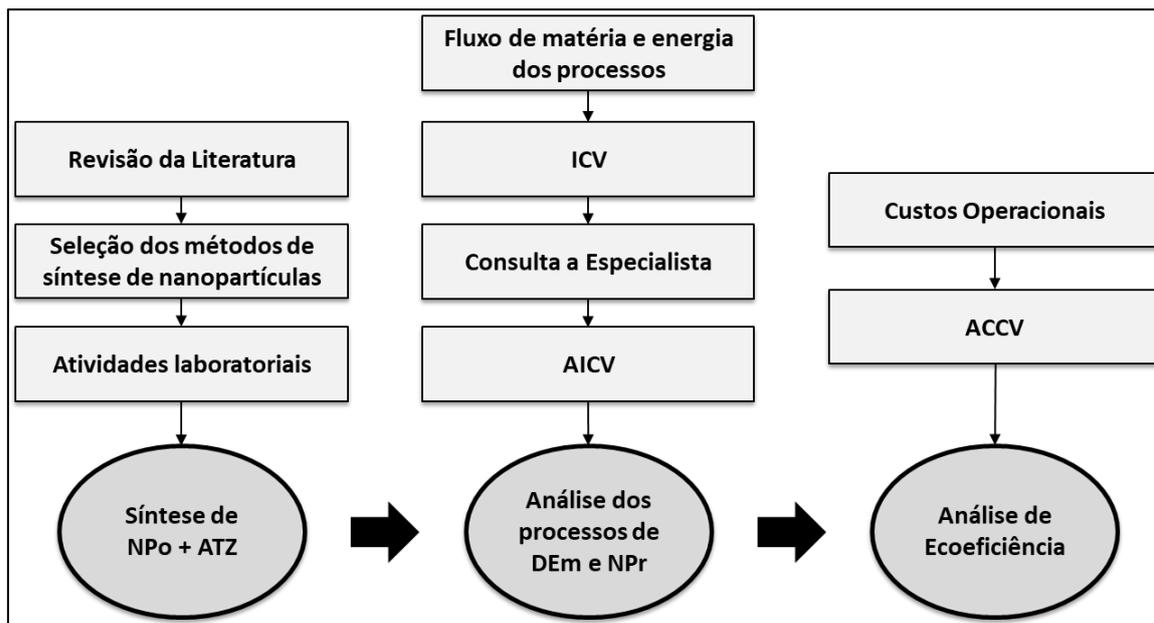
## 4 METODOLOGIA

Para a realização do presente trabalho foram definidos os seguintes passos, que serão detalhados nos próximos subcapítulos:

- a) Levantamento de informações e estatísticas sobre o uso de defensivos agrícolas no Brasil e no mundo e revisão da literatura sobre a atrazina, potencial da nanotecnologia aplicada à agricultura para reduzir riscos à saúde humana, aplicações de ACVs em estudos de nanomateriais e estudos de ecoeficiência (Capítulo 3);
- b) Acompanhamento das atividades laboratoriais para sintetização de nanopartículas contendo atrazina pelos métodos de nanoprecipitação e dupla emulsão;
- c) Estabelecimento e levantamento dos fluxos de matéria e energia dos dois processos e dos Inventários de Ciclo de Vida (ICV);
- d) Seleção do *software* SimaPro v 9.1.0.11 para realização da ACV;
- e) Após o levantamento de dados primários e análise da base de dados do Ecoinvent (presente no *software* SimaPro), realização da Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida (AICV) considerando as categorias de impacto do sistema operacional utilizado através da metodologia ReCiPe 2016 v 1.1;
- f) A partir do levantamento dos custos operacionais, realização da Análise de Custeio de Ciclo de Vida (ACCV);
- g) Análise e interpretação dos resultados obtidos, comparando os dois processos em termos ambientais e econômicos, a partir de um indicador de ecoeficiência.

A Figura 3 a seguir apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para realização do presente trabalho.

Figura 3: Fluxograma do Processo Metodológico



Fonte: Autoria própria.

#### 4.1 Detalhamento da Revisão Bibliográfica

Foi realizada uma revisão da literatura buscando publicações dos últimos 10 (dez) anos (2011 à setembro de 2021) para identificar estudos acerca da aplicação da nanotecnologia em atividades de sintetização de nanopartículas de herbicidas. Foram feitas buscas sistemáticas a partir de termos de pesquisa (palavras-chaves e delimitadores), em várias combinações em português e inglês, sendo as principais palavras utilizadas: ACV / LCA, avaliação do ciclo de vida / *life cycle analysis*, ciclo de vida / *life cycle*, ISO 14040, nanotecnologia / *nanotechnology*, nanopartículas / *nanoparticles*, atrazina / *atrazine* e análise de ecoeficiência / *eco-efficiency analysis*, além dos conectores booleanos, “E” – “AND”, de modo a vincular uma palavra-chave à outra, e o uso de “OU” – “OR” o qual torna a pesquisa aberta para acessar trabalhos que tenham qualquer uma das palavras-chave. Foram utilizados os estudos provenientes dos seguintes bancos de dados:

- *Science Direct*, principal plataforma da Elsevier de literatura revisada que disponibiliza uma coleção selecionada de periódicos científicos internacionais abrangendo uma ampla gama de pesquisas interdisciplinares e de literaturas acadêmicas confiáveis;

- *Scientific Electronic Library Online* – SciELO, biblioteca eletrônica que abrange uma coleção selecionada de periódicos científicos brasileiros;
- Google Acadêmico, ferramenta de pesquisa do Google que permite pesquisar em trabalhos acadêmicos, literatura escolar, jornais de universidades e artigos variados;
- Acervo bibliográfico disponível nas bibliotecas online de universidades federais e estaduais;
- Sites de organizações nacionais ou internacionais, como IBAMA, ANVISA, FAO, ISO e SimaPro, para obter outras informações e relatórios estatísticos, bem como os manuais do *software* selecionado.

Foram priorizados os textos publicados em periódicos científicos, capítulos de livros, teses e dissertações das bases de dados consultadas.

Para a aplicação específica da presente pesquisa (“ACV de nanopartículas de atrazina” ou para “ACV atrazina”), não foi recuperado qualquer artigo científico ou estudos publicados. Portanto, optou-se por incluir as seguintes palavras-chaves nas pesquisas realizadas: inventário de ciclo de vida / *life cycle inventory*, nanomateriais / *nanomaterials*, nanocápsulas / *nanocapsules*, agricultura / *agriculture*, defensivo agrícola / *pesticides* e herbicidas / *herbicides*.

As principais combinações que retornaram estudos pertinentes e analisados no Capítulo 3 foram:

- “Análise de Ciclo de Vida” e “Agricultura”, que retornou mais de 96 mil publicações;
- “Nanotecnologia / Nanopartículas” e “Agricultura”, que retornou mais de 27 mil publicações;
- “Avaliação do Ciclo de Vida” e “Nanotecnologia / Nanopartículas”, que retornou mais de 40 mil publicações.

Apesar de não terem sido encontrados estudos semelhantes ao desenvolvido nesta dissertação, ou seja, que aborde uma ACV de processo de sintetização de

nanopartículas contendo atrazina, as combinações propostas subdividindo em três pares principais de palavras-chave possibilitaram a análise e embasamento para o presente estudo, conforme elaborado e estruturado o Capítulo 3.

## 4.2 Detalhamento das Atividades Laboratoriais

Os processos de síntese de NPo contendo ATZ ocorreram no Laboratório de Análises Químicas de Nanotecnologia Ambiental da Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho – Campus Sorocaba através de metodologias estudadas e desenvolvidas pelo Grupo de Nanotecnologia Ambiental, liderado pelo professor Doutor Leonardo Fraceto. Uma das linhas de pesquisa deste grupo é a aplicação da nanotecnologia na agricultura e, dentre as diversas publicações e trabalhos realizados por seus pesquisadores, foram utilizados os processos validados e publicados nas seguintes referências:

- SOUZA, *et al.* (2012): Desenvolvimento de nanocápsulas de poli- $\epsilon$ -caprolactona contendo o herbicida atrazina;
- GRILO, ROSA & FRACETO (2014): Nanocápsulas de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) contendo o herbicida atrazina: efeito do agente de revestimento de quitosana na estabilidade físico-química e no perfil de liberação de herbicida<sup>1</sup>;
- KAH, *et al.* (2014): Análise do destino de nanopesticidas no solo e a aplicabilidade de protocolos regulatórios usando uma nanoformulação de atrazina baseada em polímero<sup>1</sup>;
- PEREIRA, *et al.* (2014): Aplicação de nanopartículas de poli (epsilon-caprolactona) contendo herbicida atrazina como técnica alternativa para controle de ervas daninhas e redução de danos ao meio ambiente<sup>1</sup>;
- OLIVEIRA, H., *et al.* (2015): Nanoencapsulação do herbicida atrazina aumenta a atividade pós-emergência contra plantas de mostarda<sup>1</sup>;
- OLIVEIRA, J., *et al.* (2015): Nanopartículas lipídicas sólidas carregadas com simazina e atrazina: preparação, caracterização e avaliação da atividade herbicida<sup>1</sup>.

Um detalhamento maior sobre os dois processos de síntese de nanopartícula poliméricas contendo ATZ é apresentado a seguir.

---

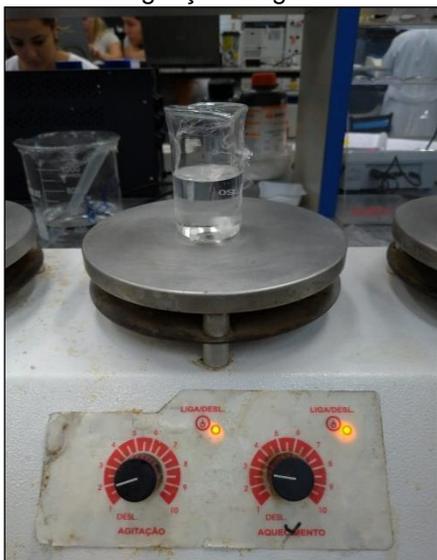
<sup>1</sup> Tradução do autor

#### 4.2.1 O Processo de Dupla Emulsão

O processo de Dupla Emulsão (DEm) seguiu a metodologia descrita por Zhao *et al.* (2011) reavaliada e estudada por Pereira (2013).

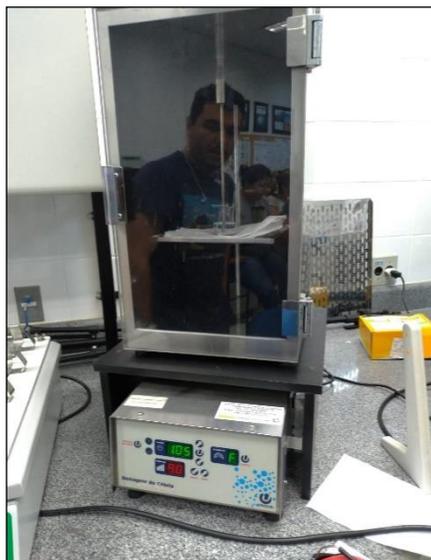
Inicialmente, é preparada uma fase orgânica composta da mistura de duas soluções. A solução A foi preparada com 400 mg de policaprolactona (PCL), que é um polímero, dissolvidos em 20 mL de diclorometano e adicionados 200 mg de Myritol® 318, que é um triglicerídeos de ácido cáprico e caprílico, e a solução B composta por 10 mg de ATZ dissolvida em 10 mL de acetona, ambas passando pelo processo de agitação magnética (Figura 4). As soluções A e B foram misturadas e submetidas ao processo de sonicação à 90% de potência (Figura 5) durante um minuto para melhor solubilização das fases orgânicas, formando uma pré-emulsão. A sonicação é um método físico de dispersão baseado na conversão de eletricidade em vibrações mecânicas (ondas de ultrassom) que são transferidas para o meio líquido e geram bolhas microscópicas. Também são geradas ondas de choque e um alto nível de energia é liberado. A irradiação de ultrassom em líquidos (com geração de microbolhas) permite que reações químicas alta energia ocorram a nível molecular, permitindo e facilitando a homogeneização de soluções (SIQUEIRA, 2018). Após esta etapa, foi adicionada a esta fase orgânica uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) (3 mg/mL) sendo submetida novamente ao sonicador à 90% de potência por mais 8 minutos, formando assim uma emulsão óleo/água. Em seguida, esta emulsão foi colocada em rotaevaporador (Figura 6) para remoção do solvente e redução do volume até 10 mL a fim de que a concentração final de ATZ fosse de 1 mg/mL.

Figura 4: Solução intermediária no processo de Agitação Magnética



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5: Processo de Sonicação



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 6: Processo de Rotaevaporação



Fonte: Acervo Pessoal

#### 4.2.2 O Processo de Nanoprecipitação

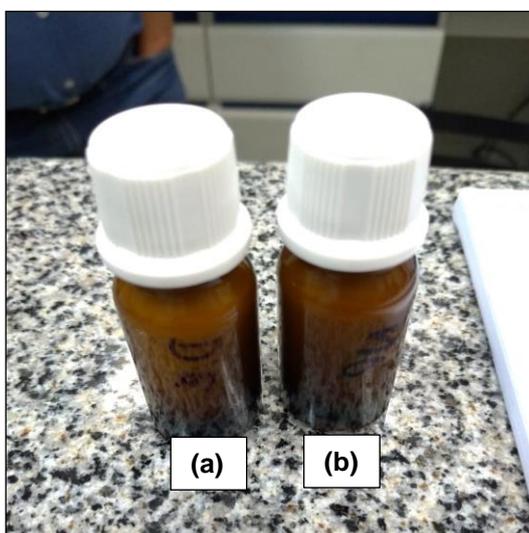
O processo de Nanoprecipitação (NPr) seguiu a metodologia descrita por Fessi *et al.* (1989) reavaliada e estudada por Grillo (2011).

Este método consiste na mistura de uma fase orgânica com uma fase aquosa. A fase orgânica foi constituída de 100 mg de PCL, 30 mL de acetona, que é um solvente orgânico, 200 mg Myritol® 318, 40 mg de tensoativo (monoestearato de sorbitano - Span® 60) e 10 mg de ATZ. A fase aquosa foi composta por 30 mL de água deionizada contendo 60 mg de tensoativo (Polissorbato 80 - Tween® 80). Após a dissolução dos componentes de ambas as fases, a fase orgânica foi vertida

sob agitação magnética a fase aquosa. A suspensão resultante foi mantida sob agitação por 10 minutos e, em seguida, o solvente orgânico foi evaporado por pressão reduzida em rotaevaporador para obtenção da solução final de NPo+ATZ com volume de 10 mL e a concentração de 1 mg ATZ/mL.

Após a finalização dos dois processos, as soluções finais (Figura 7) contendo NPo Sólidas e ATZ foram armazenadas em frascos âmbar a temperatura ambiente (25°C) devidamente identificados.

Figura 7: Soluções Finais de NPo+ATZ produzidas pelos processos de (a) Dupla Emulsão e (b) Nanoprecipitação

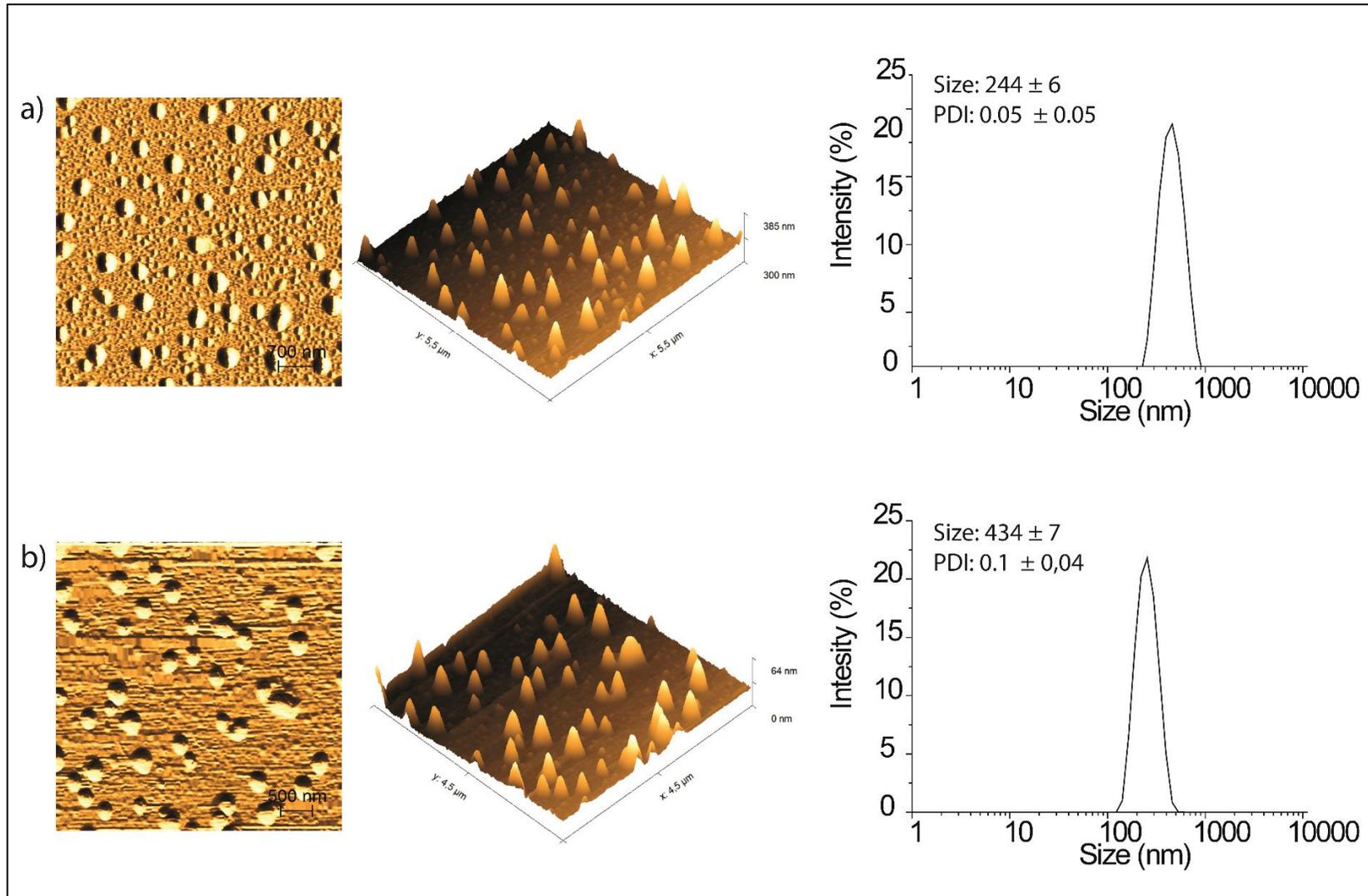


Fonte: Acervo Pessoal

#### 4.2.3 Validação das Nanopartículas Poliméricas Contendo Atrazina

Para garantir que ambos os processos geram soluções finais com características semelhantes, foram analisados e comparados a Microscopia de Força Atômica (AFM) (Figura 8), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Avaliação de Potencial Zeta de cada NPo + ATZ obtido pelos métodos DEm e NPr no Laboratório de Análises Químicas de Nanotecnologia Ambiental da UNESP Campus Sorocaba.

Figura 8: Caracterização das NPo + ATZ a partir de formulações produzidas pelos processos de (a) Dupla Emulsão e (b) Nanoprecipitação por AFM e DLS



Fonte: Acervo Pessoal

A AFM baseia-se na varredura da superfície da amostra que é capaz de alcançar resolução atômica da amostra em análise, permitindo a caracterização das propriedades interfaciais dos elétrons e trazendo importantes informações sobre a morfologia de algumas superfícies, incluindo nanomateriais (GRILLO, 2011).

Para AFM, as imagens foram obtidas em equipamento (Nano Surf Scan 2) Basic AFM-pattern BT02217 (Nanosurf® Suíça). O modo de contato foi utilizado para obter as imagens com um cantiléver TapA1-G (BudgetSensors® Bulgária). Para as análises, as amostras foram diluídas 10.000 vezes.

As imagens da esquerda para a direita da Figura 8 representam a imagem topográfica e a imagem 3D obtida pelo AFM mostrando que as nanopartículas possuem morfologia esférica. A última imagem representa a distribuição do tamanho das nanopartículas obtido por DLS e os dados sobre o tamanho médio hidrodinâmico (nm) e índice de polidispersidade (PDI).

Além disso, as nanopartículas foram avaliadas em relação ao tamanho hidrodinâmico (nm), índice de polidispersidade (PDI) e potencial zeta (mV). As análises foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, UK), no qual as amostras foram diluídas 1000 vezes analisadas em triplicata, a 25 ° C com espalhamento de luz para detecção em ângulo de 90 °. A Tabela 2 apresenta as análises DLS das metodologias NPr e DEm para NPo + ATZ.

**Tabela 2:** Análises de Espalhamento Dinâmico de Luz das NPo + ATZ pelos Métodos DEm e NPr

<b>Processo</b>	<b>Tamanho (nm)</b>	<b>PDI</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>	<b>Eficiência de encapsulamento (%)</b>
Dem	434 ± 7	0,1 ± 0.04	-33 ± 2	94%
NPr	244 ± 6	0,05 ± 0.05	-30 ± 2	92%

Nota: As amostras foram analisadas em triplicado, a 25 ° C.

De acordo com as imagens de AFM Figura 8, ambas as nanopartículas apresentaram morfologia esférica. Os gráficos de distribuição mostraram que as nanopartículas apresentam significativa homogeneidade (PDI <0,2).

A Tabela 2 apresentou os resultados do DLS, em que as nanopartículas preparadas por duas metodologias diferentes resultaram em nanomateriais com características distintas apenas em relação ao tamanho. A metodologia NPr gera nanopartículas com tamanho hidrodinâmico médio de 244 nm, menor em comparação às nanopartículas DEm (434 nm). Essa diferença de tamanho tem relação com a massa do PCL utilizada para a preparação das nanopartículas, em que para NPr foram utilizados 100 mg de PCL e para DEm 400 mg, resultando em nanopartículas maiores. As demais características como índice de polidispersão, potencial zeta e eficiência de encapsulação não apresentaram diferenças significativas. Em relação a um ativo biológico, ambas as formulações apresentaram atividade herbicida semelhante contra plantas-alvo (OLIVEIRA *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2014).

Assim, os NPo + ATZ obtidos pelos processos DEm e NPr apresentam características estruturais e de eficiência semelhantes, permitindo uma comparação justa da análise de impacto ambiental de ambos os processos laboratoriais.

### **4.3 Detalhamento da Avaliação do Ciclo de Vida**

Para realização da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) da nanopartícula de atrazina, obtida por meio de dois processos de síntese laboratoriais, foi utilizada a metodologia descrita na norma internacional ISO 14.040 (ABNT, 2014), seguindo quatro fases principais, detalhadas a seguir.

#### **4.3.1 Entradas para a ACV**

Na elaboração da ACV e para se conhecer os impactos gerados por um produto ou serviço, as seguintes etapas foram definidas e estabelecidas:

##### **4.3.1.1 Objetivo**

Avaliar os impactos da produção de NPo contendo ATZ pelos processos de DEm e NPr. Esse estudo se destina aos usuários de ACV e àqueles que têm interesse

em compreender os impactos gerados por estes métodos de sintetização de nanopartículas.

#### 4.3.1.2 Escopo

Os dados primários levantados foram obtidos através da observação e acompanhamento das atividades laboratoriais, descritas anteriormente, considerando a abordagem portão ao portão (desde a entrada da matéria-prima no laboratório até a solução final contendo nanopartículas de ATZ). As informações sobre os produtos químicos, captação de água, geração de energia elétrica e tratamento de efluentes foram obtidas através de dados secundários oriundos do banco de dados do *Ecoinvent 3.6*, considerando a abordagem berço ao portão. Não foram consideradas as atividades de transporte para qualquer processo avaliado, visto que a rastreabilidade dos insumos químicos não pôde ser definida, sendo que a aquisição da matéria-prima varia entre os países que as produzem.

#### 4.3.1.3 Função, Unidade Funcional e Fluxo de Referência

Como o estudo desta pesquisa engloba a avaliação de dois processos de obtenção de nanopartículas de atrazina, mesmo que a função e unidade funcional (UF) sejam as mesmas, optou-se por apresentar estas informações junto ao fluxo de referência no Quadro 1. O fluxo de referência foi estabelecido de acordo com as atividades laboratoriais e apresenta a quantidade de cada produto, matérias e energia necessária para cumprir a UF. Os gastos energéticos e de consumo de água foram estimados considerando os equipamentos utilizados em laboratório.

Quadro 1: Função, Unidade Funcional e Fluxo de Referência dos Processos de Dupla Emulsão e Nanoprecipitação

Processo	Função	UF	Fluxo de Referência
Dupla Emulsão	Obter NPo+ATZ <sup>2</sup>	1 mg de ATZ por mL de solução final	10 mg ATZ 400 mg PCL 20 mL Diclorometano 10 mL Acetona 200 mg Myritol 150 mg PVA 9692380 J Energia elétrica 7850 mL Água
Nanoprecipitação	Obter NPo+ATZ <sup>2</sup>	1 mg de ATZ por mL de solução final	10 mg ATZ 100 mg PCL 30 mL Acetona 200 mg Myritol 40 mg Span 60 60 mg Tween 80 7261727 J Energia elétrica 7830 mL Água

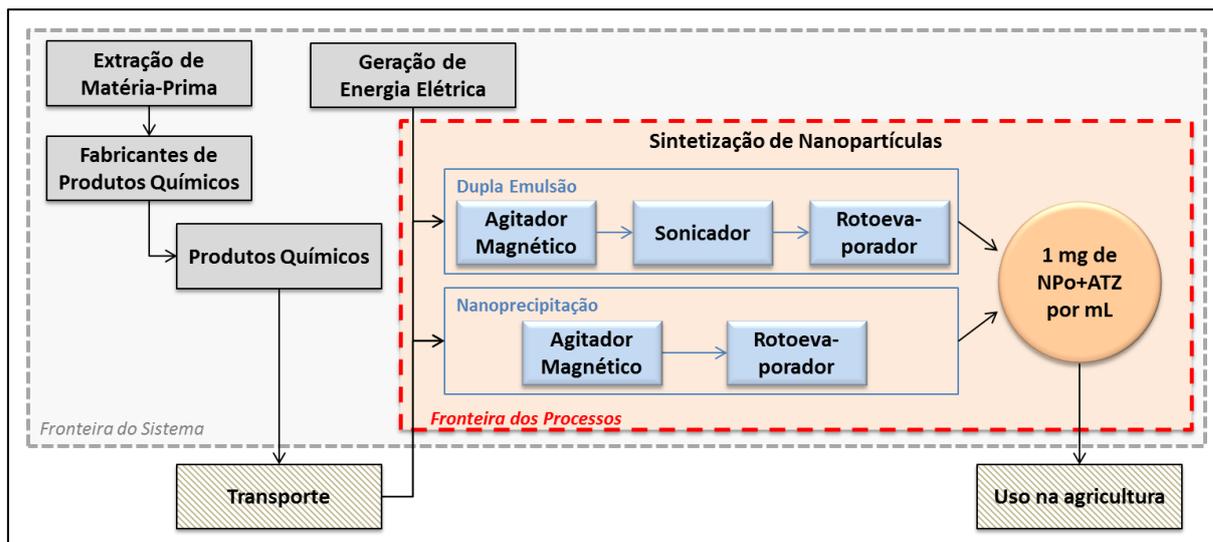
Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.1.4 Sistema de Produto e Fronteiras do Sistema:

O sistema de produto foi composto por todas as unidades de processo ligadas às atividades laboratoriais dos dois processos em análise. Na Figura 9, pode-se observar um retângulo tracejado em vermelho que é o limitante do sistema de síntese de nanopartículas dos processos de dupla emulsão e nanoprecipitação, descrito como fronteiras dos processos. As unidades de processo “extração de matéria-prima”, “fabricantes”, “produtos químicos” e “geração de energia”, bem como os processos de síntese de nanopartículas, fazem parte do sistema de Background, considerados na ACV através do banco de dados *Ecoinvent* presente no *software* SimaPro e consideradas como fronteiras do sistema. Já as unidades hachuradas (transporte e uso na agricultura) estão fora da área tracejada, pois não foram incluídos neste estudo.

<sup>2</sup> Nanopartículas Poliméricas contendo Atrazina

Figura 9: Sistema de Produto e Fronteiras do Sistema



Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.1.5 Procedimentos de Alocação

A alocação consiste na divisão dos aspectos ambientais entre a UF e os subprodutos do sistema. A sua utilização se faz necessária quando não se consegue separar os impactos gerados pela função em estudo de outras geradas simultaneamente pelo sistema produtivo. O presente estudo analisou apenas os processos laboratoriais de síntese de nanopartículas por dois métodos bem definidos, onde não são gerados subprodutos ou soluções intermediárias que venham a ser descartadas ou desconsideradas da cadeia do processo. Além disso, não houve repartição dos fluxos de entrada ou de saída da unidade de processo no sistema de produto. Portanto não foram realizados procedimentos de alocação.

#### 4.3.1.6 Modelagem e Avaliação de Dados

O tratamento dos dados de uma ACV pode ser bastante complexo, principalmente para alguns ciclos de vida que possuem muitos dados de entrada e saída e diversos processos elementares para serem avaliados. A utilização de *softwares* pode proporcionar cálculos mais confiáveis e maior agilidade em gerar resultados.

Diversos estudos que realizaram e desenvolveram Avaliação de Ciclo de Vida na agricultura ou de nanopartículas, tais como os de Nishihara Hun *et al.* (2017), Slotte

& Zevenhoven (2017), Renouf *et al.* (2018), Visentin *et al.* (2019) e Temizel-Sekeryan *et al.* (2021), utilizaram o software SimaPro para realização da etapa de modelagem e cálculos da Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida. Na revisão realizada por Santos *et al.* (2019) sobre avaliação do ciclo de vida em indústrias químicas, dos 46 estudos e artigos analisados pelas autoras, a maioria aplica o *software* SimaPro para realização das ACVs.

Complementarmente às informações apresentadas, a modelagem de dados do SimaPro é reconhecida internacionalmente, sendo considerada consistente e permite que os resultados sejam explorados em detalhes ao longo das diferentes etapas da ACV (SIMAPRO, 2019).

Dada a sua ampla utilização para realização de Avaliação do Ciclo de Vida e por possuir os mais completos bancos de dados disponíveis no mercado atualmente, incluindo o banco de dados do *Ecoinvent* 3.6, as ACVs e os cálculos da AICV para comparação dos processos dupla emulsão e nanoprecipitação para sintetização de nanopartículas contendo atrazina, e descritos neste trabalho, foram desenvolvidos e realizados com o suporte da utilização do *software* SimaPro.

A versão do *software* utilizado no presente estudo foi o SimaPro v 9.1.0.11 (*System for Integrated Environmental Assessment of Products*), desenvolvido pela empresa *Pré Consultants*. Foi utilizada uma licença educacional existente no Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista – Campus de Sorocaba.

Após a inserção do ICV e cálculo dos impactos ambientais realizados pelo *software* SimaPro (que serão melhor detalhados nos capítulos 4.3.2 – Definição e Elaboração do Inventário de Ciclo de Vida e 4.3.3 – Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida), o ciclo de vida foi representado em fluxogramas por categoria de impacto que podem ser visualizados tanto em níveis percentuais, como em termos de pontuação, apresentando os impactos ambientais e sua contribuição para o sistema analisado.

#### 4.3.1.7 Suposições e Exclusões de Dados

Conforme previamente descrito, as atividades de transporte e uso de solução contendo NPo+ATZ na agricultura não foram consideradas na ACV do presente estudo. A rastreabilidade da origem dos insumos e matérias-primas não foram possíveis de serem mapeadas e as inferências para definição dos fluxos de transporte não apresentariam resultados confiáveis. Conforme apresentado no Capítulo 4, item 4.2.3, a solução final dos dois processos de sintetização de nanopartículas de ATZ apresentam eficiência muito similares, não gerando contribuições diferentes aos sistemas. Além disso, a metodologia utilizada para na fronteira do sistema foi a do berço ao portão, que por si é uma abordagem que não analisa os dados de uso e pós-uso de um produto.

Optou-se também por considerar que a contribuição de evaporação de solvente como saída do inventário do ciclo de vida é desprezível, não sendo quantificado e nem considerado para a ACV.

As atividades laboratoriais e levantamento de informações para compor o inventário do ciclo de vida seguiram conforme descrito anteriormente. Entretanto, ao iniciar a inserção dos dados primários obtidos no *software* SimaPro, percebeu-se que quatro substâncias químicas utilizadas nos processos não faziam parte do seu banco de dados, sendo elas:

- Álcool polivinílico (PVA)
- Monoestearato de sorbitano (Span 60)
- Myritol
- Polisorbato (Tween 80)

Inicialmente, buscou-se realizar a avaliação desconsiderando estas substâncias. Porém, o processo de Nanoprecipitação, que utiliza 3 das 4 substâncias químicas acima citadas, ficou significativamente incompleto e os resultados iniciais não demonstravam confiança para serem avaliados.

De acordo com Cruz *et al.* (2008), o álcool polivinílico é obtido pela hidrólise do acetato de polivinila. Como o acetato de polivinila consta no banco de dados do *Ecoinvent* 3.6, disponíveis no próprio *software* SimaPro, procedeu-se com a substituição para este produto químico.

Não foi possível obter outros produtos químicos presentes no banco de dados do *Ecoinvent* 3.6 que fossem os responsáveis pela formação dos demais produtos químicos citados. A estratégia adotada, então, foi consultar o especialista em química Professor Doutor Leonardo Fernandes Fraceto do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista – Campus de Sorocaba para, a partir da base dados, indicar quais substâncias químicas se assemelhariam as outras 3 substâncias.

Analizou-se os processos de fabricação destes produtos e suas reações químicas para obtenção dos produtos, porém, como se trata de polímeros, não é possível determinar um número repetição de monômeros (RITWISET, *et al.*, 2014 LASÓN, *et al.*, 2017; HUANG, *et al.*, 2020) que permita confiabilidade da reação para inserção no *software*.

Baseado nas considerações acima expostas, o Quadro 2 apresenta as informações dos produtos químicos que tiveram que ser substituídos ao serem inseridos no *software* Simapro, e disponíveis no banco de dados interno do mesmo.

Quadro 2: Lista dos Produtos Químicos Considerados para Inserção de Dados no *software* Simapro

<b>Produto Químico Original do Processo</b>	<b>Produto Químico Considerado no SimaPro por Semelhança</b>	<b>Fonte</b>
Álcool polivinílico (PVA)	Acetato de Polivinila	Cruz <i>et al.</i> (2018)
Monoestearato de sorbitano (Span 60)	Cera sintética	Especialista Químico
Myritol	Ácido graxo	Especialista Químico
Polisorbato (Tween 80)	Surfactante não iônico e emulsificante	Especialista Químico

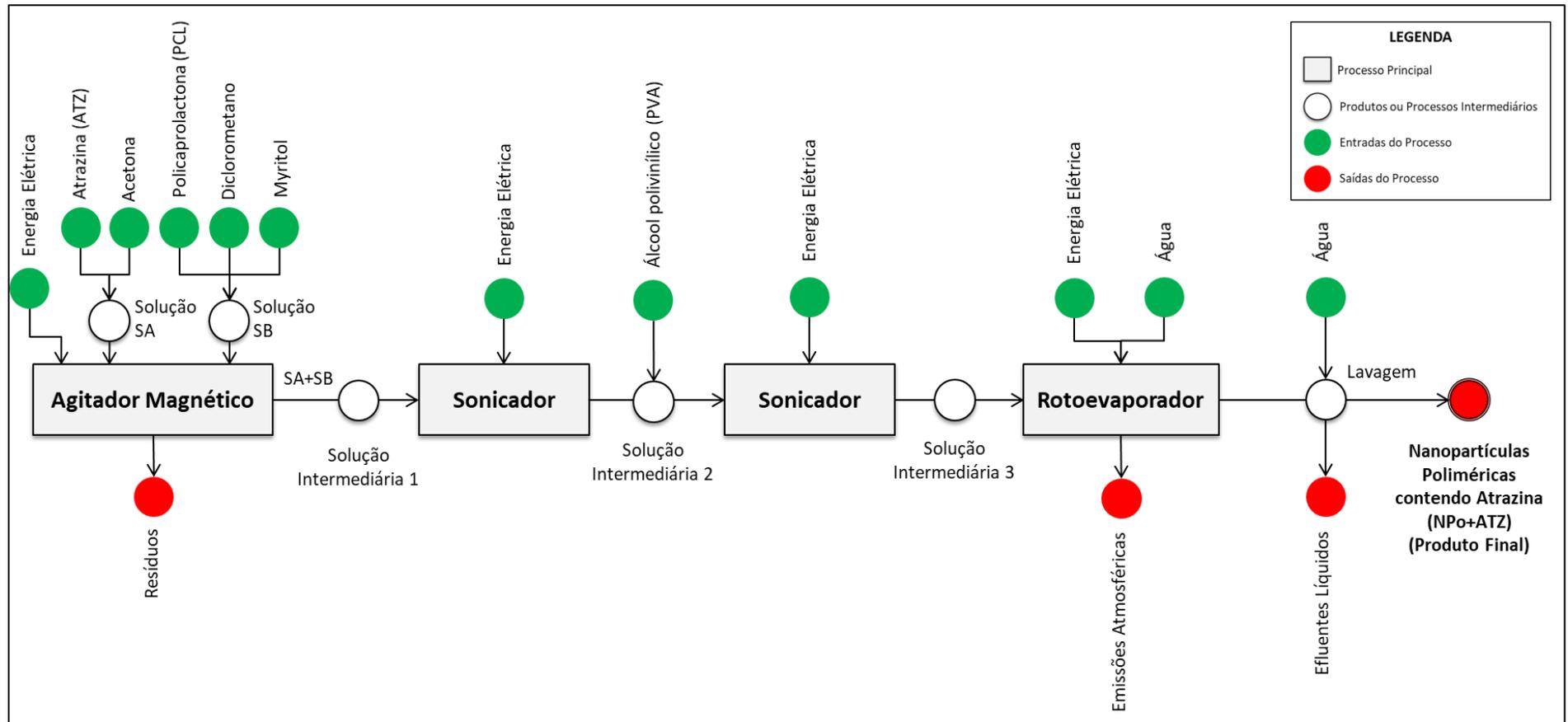
Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.1.8 Estabelecimento dos Fluxogramas dos Processos

Após o acompanhamento das atividades laboratoriais, observou-se que a síntese para obtenção de solução de NPo+ATZ a partir dos processos de DEm e de NPr consiste na mistura de uma fase orgânica com uma fase aquosa. Os dois métodos incluem no início do processo a agitação mecânica e no final do processo a rotoevaporação. A diferença principal dos processos, além das matérias-primas utilizadas, refere-se a um processo intermediário de agitação ultrassônica no sonicador, presente somente na dupla emulsão. Deste mapeamento e considerando o fluxo de referência apresentado no Quadro 1, foram elaborados os fluxogramas dos processos de DEm e NPr apresentados na Figura 10 e Figura 11, respectivamente.

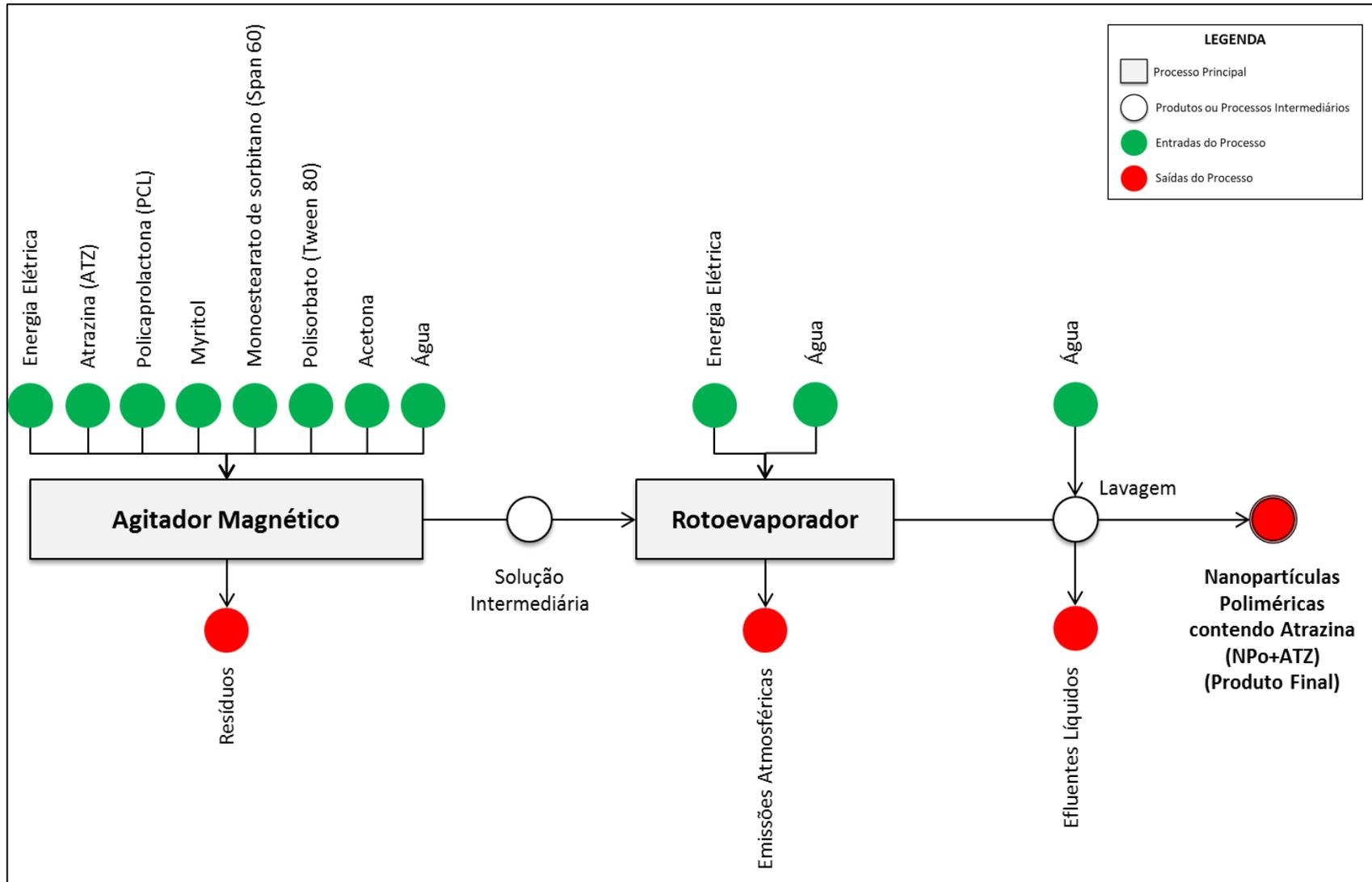
O processo principal é representado pelos retângulos de cor cinza, considerando desde o início das atividades laboratoriais até a obtenção de NPo+ATZ. As entradas dos processos, em termos de matéria-prima, energia e aspectos ambientais, são representados pela cor verde. As saídas estão representadas abaixo do fluxo do processo principal, em vermelho. Os produtos ou processos intermediários são representados pelos círculos brancos.

Figura 10: Fluxograma do Processo de Dupla Emulsão



Fonte: Autoria própria.

Figura 11: Fluxograma do Processo de Nanoprecipitação



Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.2 Definição e Elaboração do Inventário de Ciclo de Vida

Para elaboração do ICV, foi necessário obter dados primários da quantidade de produto químico e energia elétrica utilizados nas atividades laboratoriais. Para isso, foram acompanhadas as atividades laboratoriais no mês de agosto de 2019 objetivando, além da obtenção dos dados quantitativos, o estabelecimento da sequência das etapas de cada um dos processos de síntese das nanopartículas de ATZ, analisando todas as entradas e saídas.

A partir deste acompanhamento foram elaborados fluxogramas, especificando as entradas, saídas, processos intermediários e os aspectos ambientais existentes e os limites dos sistemas.

Para os dois processos, foram considerados os seguintes aspectos ambientais:

- a) consumo de recursos naturais: água, utilizada nos processos de síntese de nanopartículas e para lavagem das vidrarias utilizadas nas análises químicas laboratoriais;
- b) consumo de energia elétrica, em que foram consideradas as potências de equipamentos eletrônicos do laboratório, sua vida útil e o tempo estimado em que permaneceram ligados durante o processo de síntese de nanopartículas;
- c) geração de resíduos a partir das embalagens e caixas onde os insumos químicos são mantidos e armazenados;
- d) produção e consumo de reagentes químicos: quantitativos exatos e precisos devido a padronização dos métodos estudados
- e) emissões gasosas a partir da evaporação de solventes envolvidos nos processos;
- f) geração de efluentes líquidos gerados a partir da lavagem das vidrarias utilizadas nas análises químicas laboratoriais.

Para a construção do inventário foram realizados dois balanços de massa dos processos, considerando que o total de entradas no sistema em estudo deve ser

comparável, em número, ao somatório das saídas do mesmo, permitindo assim, quantificar os efluentes gerados.

Como os processos de sintetização de nanopartículas de ATZ já estão bem estabelecidos, o inventário levantado possui grande confiabilidade com relação aos processos do presente estudo. O inventário foi estruturado em forma de tabela e detalha todos os quantitativos e suas respectivas unidades, considerando os fluxos de energia e massa dos sistemas.

As demais informações sobre os produtos químicos e energia foram definidas como *default* a partir da base de dados do *Ecoinvent* 3.6. As seguintes correspondências dos insumos dos processos foram utilizadas do banco de dados do *software*:

- Atrazina → Atrazine {RoW}| production
- PCL → Polyester-complexed starch biopolymer {RoW}| production
- Acetona → Acetone, liquid {RoW}| production
- Myritol → Fatty acid {RoW}| fatty acid production, from coconut oil
- Diclorometano → Dichloromethane {RER}| production
- Span 60 → Wax, lost-wax casting {GLO}| wax production, for lost-wax metal casting
- PVA → Vinyl acetate {RoW}| production
- Tween 80 → Non-ionic surfactant {GLO}| non-ionic surfactant production, ethylene oxide derivate
- Água → Tap water {ZA}| tap water production, conventional treatment
- Energia elétrica → Electricity mix, AC, consumption mix, at consumer, < 1kV/BR Energy

#### 4.3.3 Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida

A Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida (AICV) é a etapa da ACV onde se transforma os dados do ICV (aspectos ambientais) em impactos ambientais quantificáveis. O método de AICV selecionado no presente trabalho foi o ReCiPe 2016 v 1.1 com abordagem *Midpoint* sob a perspectiva hierárquica (H).

Pela escassez de estudos de ACV relacionados a sintetização de nanopartículas, a seleção das categorias de impactos ambientais foram selecionadas por hipótese simplificadora a partir das categorias utilizadas nos estudos de Ponce (2019) e Nishihara Hun *et al.* (2017), que analisaram a ACV de sistemas de produção de cana-de-açúcar, incluindo o uso de pesticidas, e considerando também o estudo de Nikkiah *et al.* (2019), que desenvolveram um esquema de ponderação para ACV de produção agrícola. Desta forma, as categorias selecionadas para análise foram: mudanças climáticas (GW), depleção do ozônio estratosférico (OD), toxicidade cancerígena (HT), acidificação terrestre (AC), ecotoxicidade terrestre (TE), ecotoxicidade de água doce (FE) e esgotamento de recursos fósseis (FS). As descrições destas categorias de impacto são descritas no Quadro 3 a seguir.

Quadro 3: Categorias de Impacto do Método ReCiPe *Midpoint* selecionadas para o presente trabalho

<b>Categoria de Impacto</b>	<b>Descrição</b>
Mudança Climática (GW)	Esta categoria refere-se ao potencial de aquecimento global causado por emissões de gases de efeito estufa que absorvem parte da radiação oriunda da superfície terrestre provocando o aumento da temperatura média global.
Depleção do Ozônio Estratosférico (OD)	Esta categoria está relacionada à quantificação de substâncias destruidoras da camada de ozônio estratosférico que acabam causando danos à saúde humana devido ao aumento resultante na radiação ultravioleta. Os produtos químicos que destroem o ozônio são relativamente persistentes e possuem cloro ou bromo em suas moléculas.
Acidificação Terrestre (AC)	Esta categoria trata da alteração da acidez do solo devido a deposição de substâncias inorgânicas como sulfatos, fosfatos e nitratos que liberam íons de H <sup>+</sup> e diminuem o pH do local.
Ecotoxicidade Terrestre (TE) e Ecotoxicidade de Água Doce (FE)	Estas categorias se referem a quantificação dos potenciais efeitos toxicológicos das substâncias químicas, sua persistência no meio ambiente, sua acumulação na cadeia alimentar humana (exposição) e sua influência no ecossistema e organismos.

<b>Categoria de Impacto</b>	<b>Descrição</b>
Toxicidade Cancerígena (HT)	Esta categoria engloba a quantificação de substâncias químicas emitidas por fontes antrópicas que podem ser ingeridas, inaladas ou absorvidas pelos seres humanos e apresentam toxicidade, podendo provocar câncer nos seres humanos.
Esgotamento de Recursos Fósseis (FS)	Esta categoria contabiliza a extração e consequente redução de recursos naturais não-vivos e minerais realizados através da intervenção humana para a obtenção de combustível fóssil.

Fonte: Adaptado do Instituto Nacional de Saúde Pública e Meio Ambiente da Holanda (RIVM, 2016)

#### 4.3.4 Interpretação dos Resultados da ACV

A interpretação dos dados e resultados no presente estudo diz respeito às aplicações pretendidas para as ACVs analisadas. Nesta etapa, todos os resultados obtidos foram avaliados no âmbito coletivo, levando em consideração a precisão dos dados aplicados e também dos pressupostos assumidos ao longo de todas as etapas. Além disso, foi realizada uma interpretação e análise crítica dos resultados do AICV na tentativa de justificar e analisar as categorias de impacto ambiental mais significativas, motivos de sua ocorrência e verificação da hipótese inicial, com relação ao resultado obtido.

#### 4.4 Detalhamento da Análise do Custo do Ciclo de Vida

A Análise do Custeio do Ciclo de Vida (ACCV) foi realizada determinando os custos e valores (em reais) de cada elemento levantado no ICV. Para uma análise comparativa adequada, a obtenção dos dados econômicos também foi orientada pela mesma unidade funcional definida na ACV (1 mg de ATZ por mL de solução final).

Foram levantados os custos de cada insumo químico utilizado nos dois processos analisados; bem como dos equipamentos laboratoriais (com base nos custos atuais dos equipamentos sem aplicação de depreciação do capital); valor pago pela

energia elétrica em Sorocaba, São Paulo, Brasil; custos com o tratamento de efluentes industriais e custos de mão-de-obra de um técnico químico. Segundo o CEMPRE (2018), o custo do processo de tratamento por incineração de resíduos no Brasil é de aproximadamente US\$ 27,00.t<sup>-1</sup>. Assim, o custo estimado dos resíduos gerados nos processos torna-se desprezível (cerca de US\$1,00.10<sup>-8</sup>.FU<sup>-1</sup> que representa 0,000002% dos custos totais por UF), e por isso, os custos do tratamento dos resíduos não foram considerados no presente estudo.

Os custos dos insumos químicos foram obtidos através das informações disponíveis no website da Merck | Sigma-Aldrich, onde os mesmos usualmente são adquiridos pelo laboratório, com base na conversão de US\$1,00 equivalendo a R\$5,07, referente à cotação de junho de 2021 (ECONOMIA UOL, 2021). Para o insumo Myritol, que não é adquirido junto a este fornecedor, foi considerado o valor da última aquisição realizada no próprio laboratório de análises químicas da Unesp Sorocaba, realizada em 2017.

Os custos dos equipamentos laboratoriais foram obtidos no website do 7Lab Equipamentos e Serviços para Laboratório, com exceção dos custos do sonicador que foi obtido no website da Unique Indústria e Comércio de Produtos Eletrônicos. Para se definir o custo do equipamento por UF, admitiu-se que os equipamentos são operados 20 horas por semana e tenham cinco anos de vida útil (totalizando um total de 5.214 horas de operação ininterruptas ao longo da sua vida).

O custo de energia elétrica foi levantado no website da CPFL Piratininga (CPFL Energia, 2021), concessionária de energia elétrica que atende a cidade de Sorocaba e o laboratório da Unesp Sorocaba. O valor consultado em 22 de maio de 2021 apontou que cada kWh custava R\$ 0,53. A estimativa dos custos de energia se baseou no tempo de uso de cada equipamento, para cada processo analisado.

Os custos considerados para o tratamento de efluentes líquidos foi baseado na estimativa de Furtado (2019), atingindo R\$ 350,00 por tonelada de efluente industrial.

Os custos de mão de obra foram estimados a partir do tempo total de um técnico químico para preparar as soluções em cada processo. Embora seja possível realizar outras atividades enquanto se aguarda o preparo da solução em cada etapa do processo, é admitido para este estudo que o técnico químico do laboratório gaste o referido período dedicado apenas ao acompanhamento do processo em questão. Presume-se que o salário de um técnico químico no Brasil seja de aproximadamente R\$ 2.400,00, baseado em consulta realizada no site Vagas.com (VAGAS, 2021).

Por fim, o Custo Total (em reais) foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$CT_i = \sum_{i=1}^n (CIQ_i + CEE_i + CAP_i + CTE_i + CL_i)$$

Equação 1

Onde,  $CT_i$  é o custo total;  $CIQ_i$  é o custo de insumos químicos;  $CEE_i$  é o custo de energia elétrica;  $CAP_i$  é o custo da água potável;  $CTE_i$  é o custo do tratamento de efluentes líquidos; e  $CL_i$  é o custo laboral. Todos os custos foram estimados a partir do  $i$ -ésimo processo de síntese de nanopartículas por unidade funcional (R\$.FU<sup>-1</sup>).

#### 4.5 Detalhamento da Análise de Ecoeficiência

A análise da ecoeficiência é composta por duas etapas. A primeira se refere à análise dos impactos ambientais e a segunda busca analisar os dados econômicos ou custos do processo (BELUCIO *et al.*, 2021).

No presente estudo, o impacto ambiental total para cada processo de síntese de nanopartículas foi estimado a partir da ACV, e os custos do processo foram obtidos através da ACCV, ambos orientados pela mesma UF (1 mg de ATZ por mL de solução final).

A partir da relação entre os impactos ambientais normalizados pela ACV e o custo total, para determinar a ecoeficiência de cada processo foi adotada a metodologia

utilizada por Paes *et al.* (2020). O indicador de ecoeficiência do estudo destes autores foi obtido dividindo-se os impactos ambientais selecionados pelo valor atribuído ao custo do sistema. Portanto, o indicador de ecoeficiência foi calculado a partir da Equação 2 apresentada a seguir.

$$IECOF_i = \frac{IAMB_i}{IECN_i}$$

Equação 2

Onde  $IECOF_i$  é o indicador de ecoeficiência do  $i$ -ésimo processo de síntese de nanopartículas ( $\mu\text{Pt}/\text{R}\$$ ),  $IAMB_i$  é o indicador ambiental obtido pela carga ambiental ( $\mu\text{Pt}$ ) total normalizada do  $i$ -ésimo processo de síntese de nanopartículas por UF;  $IECN_i$  é o indicador econômico obtido pelo custo total ( $\text{R}\$$ ) do  $i$ -ésimo processo de síntese de nanopartículas por UF.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Avaliação do Ciclo de Vida da Síntese de NPo+ATZ

A seguir são apresentados os resultados da ACV acerca da sintetização de Nanopartículas Poliméricas de Atrazina pelos métodos de Dupla Emulsão e Nanoprecipitação.

#### 5.1.1 Inventário do Ciclo de Vida dos Processos

A partir dos fluxogramas estabelecidos, foram levantadas as informações quantitativas das atividades laboratoriais.

A geração de resíduos estava associada às sobras de insumos sólidos provenientes das quantificações e pesagem e às embalagens dos produtos. Foi verificada quantas vezes é possível realizar as análises para cada embalagem de insumos e dividido pela quantidade necessária por UF, estimando-se que cada processo de produção de NPo+ATZ gere um valor de aproximadamente 5mg de resíduos. Com relação às emissões atmosféricas associadas ao processo de rotaevaporação, a quantidade por processo é menor ainda e não foi possível ser quantificada, sendo considerada desprezível.

Os gastos de energia elétrica foram estimados com base na potência dos equipamentos e tempo de uso durante as operações. Entretanto, a balança semi-analítica e a iluminação artificial do laboratório permanecem ativas ao longo do dia todo e são utilizadas em todas as atividades laboratoriais. Pela extensão de uso da balança e da iluminação artificial, optou-se por não considerar estes gastos energéticos como entradas nos processos do presente estudo.

O uso do recurso natural água se faz necessário para utilização do equipamento de rotaevaporação, que faz parte de ambos os processos. Além disso, água deionizada é necessária para o processo de nanoprecipitação, sendo esta incluída no inventário. A água de rede de abastecimento também é utilizada no processo de

lavagem das vidrarias utilizadas para obtenção das soluções contendo nanopartículas de atrazina.

A quantidade de produto químico utilizado em cada processo é o mesmo estabelecido e apresentado anteriormente no Capítulo 4 (Metodologia).

A Tabela 3 e a Tabela 4 apresentam os inventários do ciclo de vida dos processos de DEm e NPr, respectivamente. Estas informações foram utilizadas como entradas para a realização da ACV.

Tabela 3: Inventário do Ciclo de Vida do Processo de Dupla Emulsão

<b>Parâmetro</b>	<b>Quantidade por UF</b>	<b>Unidade</b>
<i>Recursos Materiais</i>		
<i>Fase orgânica</i>		
PCL	400	mg
Atrazina	10	mg
Myritol	200	mg
Diclorometano	20	mL
Acetona	10	mL
<i>Fase aquosa</i>		
PVA	150	mg
<i>Recursos naturais e energéticos</i>		
Água para evaporador rotativo	7850	mL
Agitador magnético	18000	J
Sonicador	810000	J
Bomba a vácuo	706100	J
Banho Ultra	6807480	J
Evaporador rotativo	1350800	J
<i>Produto</i>		
NLP+ATZ (1mg/mL)	10	mL
<i>Emissões atmosféricas</i>		
Evaporação de solvente	Desprezível	
<i>Efluentes Líquidos</i>		
Água de lavagem	1500	mL
Solvente residual	70	mL
<i>Resíduos Sólidos</i>		
Material residual	5	mg

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4: Inventário do Ciclo de Vida do Processo de Nanoprecipitação

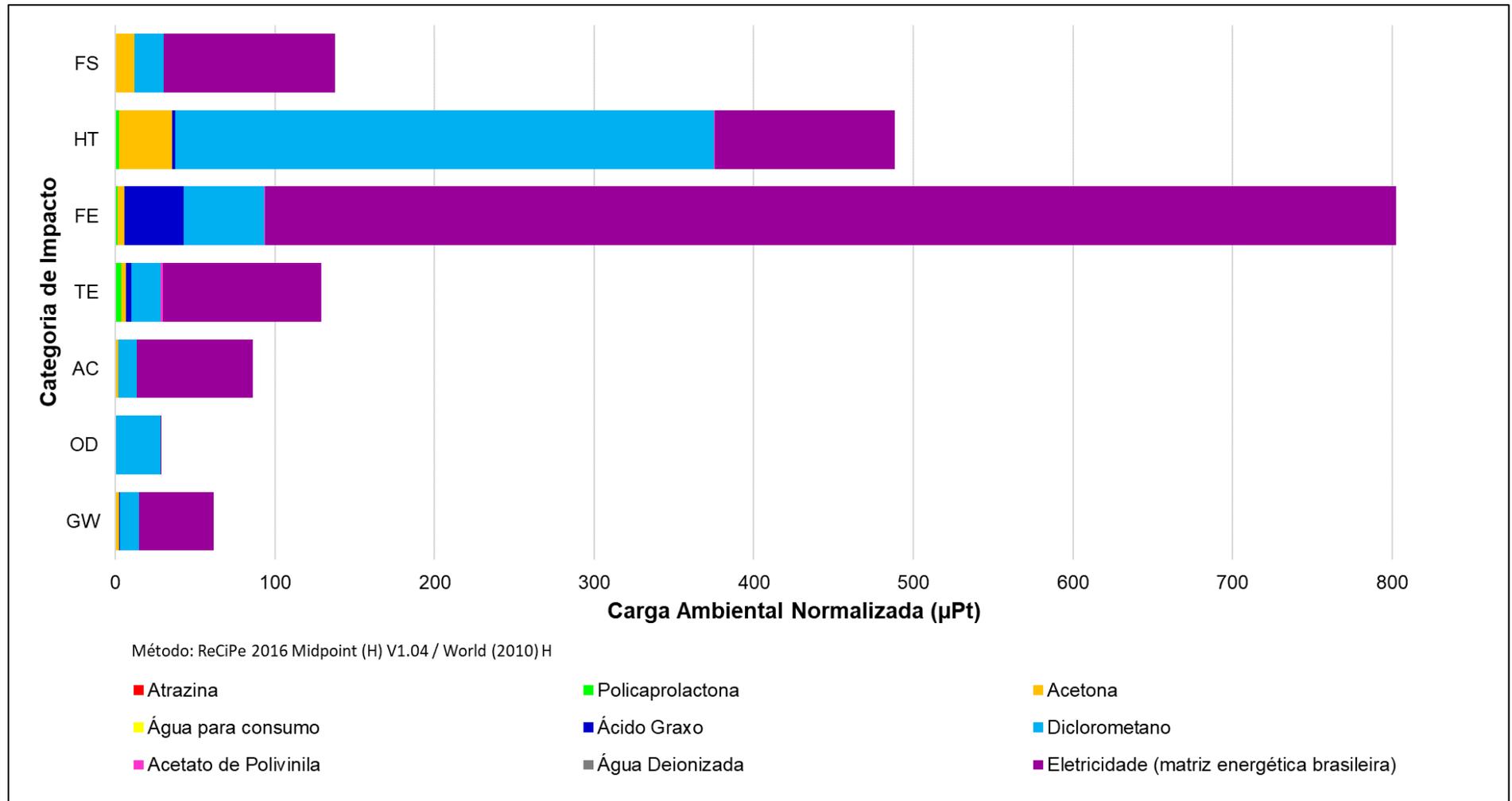
<b>Parâmetro</b>	<b>Quantidade por UF</b>	<b>Unidade</b>
<i>Recursos Materiais</i>		
<i>Fase orgânica</i>		
PCL	100	mg
Acetona	30	mL
Myritol	200	mg
Span 60	40	mg
Atrazina	10	mg
<i>Fase aquosa</i>		
Água Deionizada	30	mL
Tween 80	60	mg
<i>Recursos naturais e energéticos</i>		
Água para evaporador rotativo	7800	mL
Agitador magnético	32397	J
Banho Ultra	6060180	J
Bomba a vácuo	401350	J
Evaporador rotativo	767800	J
<i>Produto</i>		
NLP+ATZ (1mg/mL)	10	mL
<i>Emissões atmosféricas</i>		
Evaporação de solvente	Desprezível	
<i>Efluentes Líquidos</i>		
Água de lavagem	1500	mL
Solvente residual	50	mL
<i>Resíduos Sólidos</i>		
Material residual	5	mg

Fonte: Autoria própria.

### 5.1.2 Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida dos Processos

A Figura 12 e a Figura 13 apresentam os valores normalizados das categorias de impacto ambiental avaliadas dos processos de Dupla Emulsão e Nanoprecipitação, respectivamente.

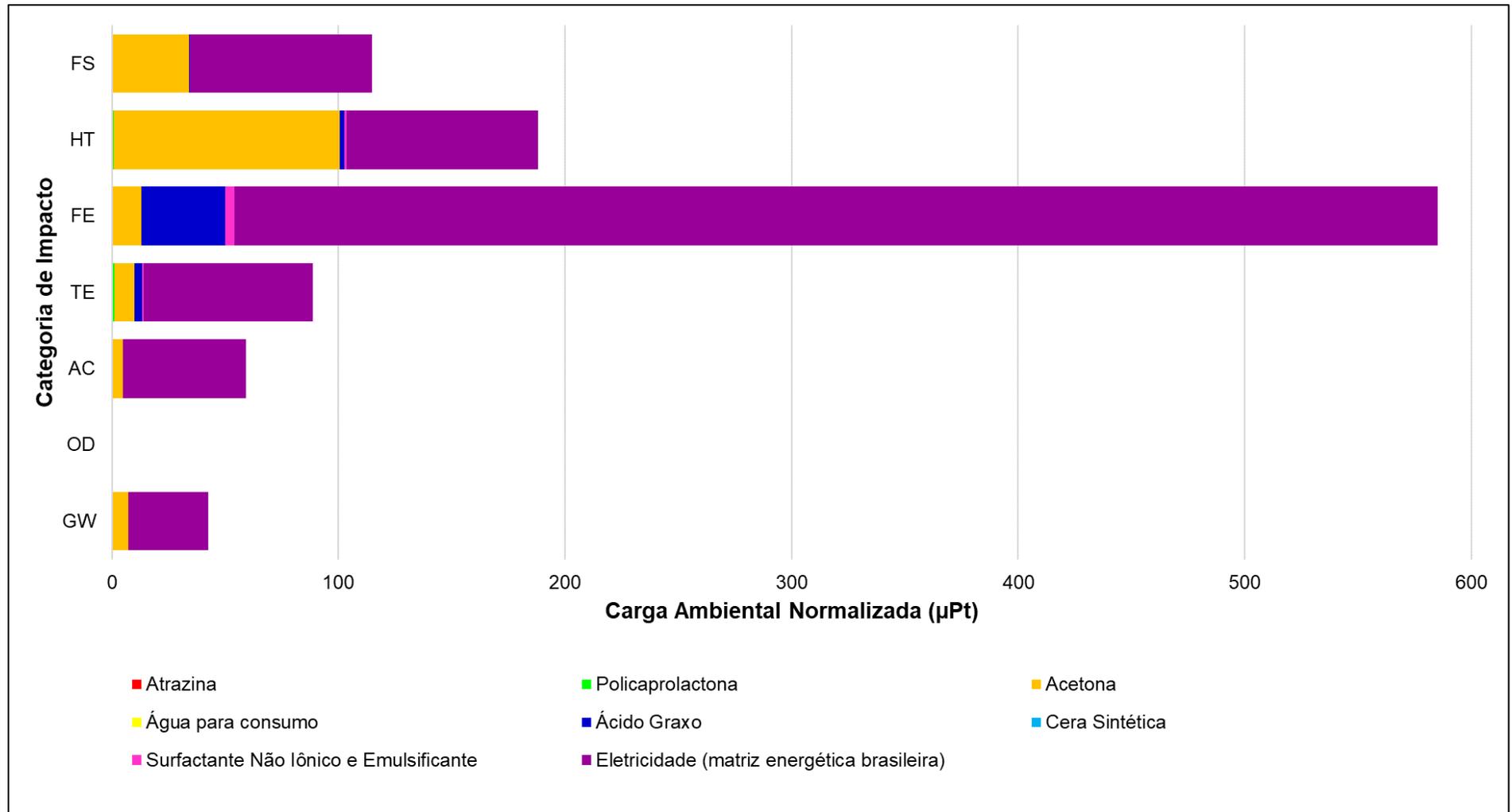
Figura 12: Categorias de impacto ambiental normalizadas da ACV do Processo de Dupla Emulsão



GW: mudanças climáticas; OD: depleção do ozônio estratosférico; HT: toxicidade cancerígena; AC: acidificação terrestre; TE: ecotoxicidade terrestre; FE: ecotoxicidade de água doce; FS: esgotamento de recursos fósseis.

Fonte: Autoria própria.

Figura 13: Categorias de impacto ambiental normalizadas da ACV do Processo de Nanoprecipitação



GW: mudanças climáticas; OD: depleção do ozônio estratosférico; HT: toxicidade cancerígena; AC: acidificação terrestre; TE: ecotoxicidade terrestre; FE: ecotoxicidade de água doce; FS: esgotamento de recursos fósseis.

Fonte: Autoria própria.

Pelos resultados apresentados na Figura 12 e na Figura 13, a categoria de impacto com maior contribuição para ambos os processos foi a ecotoxicidade de água doce (FE), seguida da toxicidade cancerígena (HT). No processo DEm, FE e HT corresponderam a 46,3% e 28,2% da carga ambiental total, respectivamente. No NPr, estas categorias de impacto atingiram 54,2% e 17,4% da carga ambiental total, respectivamente. Portanto, FE e HT são responsáveis por 74,5% e 71,6% do impacto total no processo de DEm e NPr respectivamente.

Também pode-se observar pelas figuras que a contribuição da eletricidade, considerando a matriz energética brasileira (predominantemente hidrelétrica), apresentou a maior contribuição de impacto ambiental geral nos dois processos e, destacando-se nas seguintes categorias de impacto: GW, AC, TE, FE, FS (processo DEm); e GW, OD, AC, TE, FE, FS (processo NPr).

Trabalhos científicos indicam que nos processos de síntese de nanopartículas e nanomateriais, o consumo de eletricidade se destaca como a principal fonte de impactos ambientais (ASMATULU *et al.*, 2020; TEMIZEL-SEKERYAN, *et al.*, 2021; RIVIÈRE *et al.*, 2021). Asmatulu *et al.* (2020) mostraram que os processos de fabricação de nanomateriais envolvem um maior consumo de energia do que os processos em macro escala. Feijoo *et al.* (2017) também mostraram que, para as diferentes rotas de síntese de nanopartículas, o consumo de energia é dominante e o maior contribuinte para as categorias de impacto em uma ACV, chegando a ultrapassar 90% das cargas do ciclo de vida em alguns casos específicos analisados. Os mesmos autores descrevem que, secundariamente, os produtos químicos utilizados no processo de síntese de nanopartículas também levam a contribuições representativas, atingindo até 60% das cargas do ciclo de vida em alguns cenários.

Tefferá *et al.* (2020) buscou identificar o processo que mais contribui para gerar impacto ambiental em usinas hidrelétricas a partir de ACV. Os autores comprovaram que a fase de construção de usinas hidrelétricas é a que mais contribui para os impactos ambientais do uso desse recurso, variando de 62 a 99% das categorias de impactos que analisaram. Além disso, os autores apontam que as categorias de ecotoxicidade de água doce e toxicidade carcinogênica humana

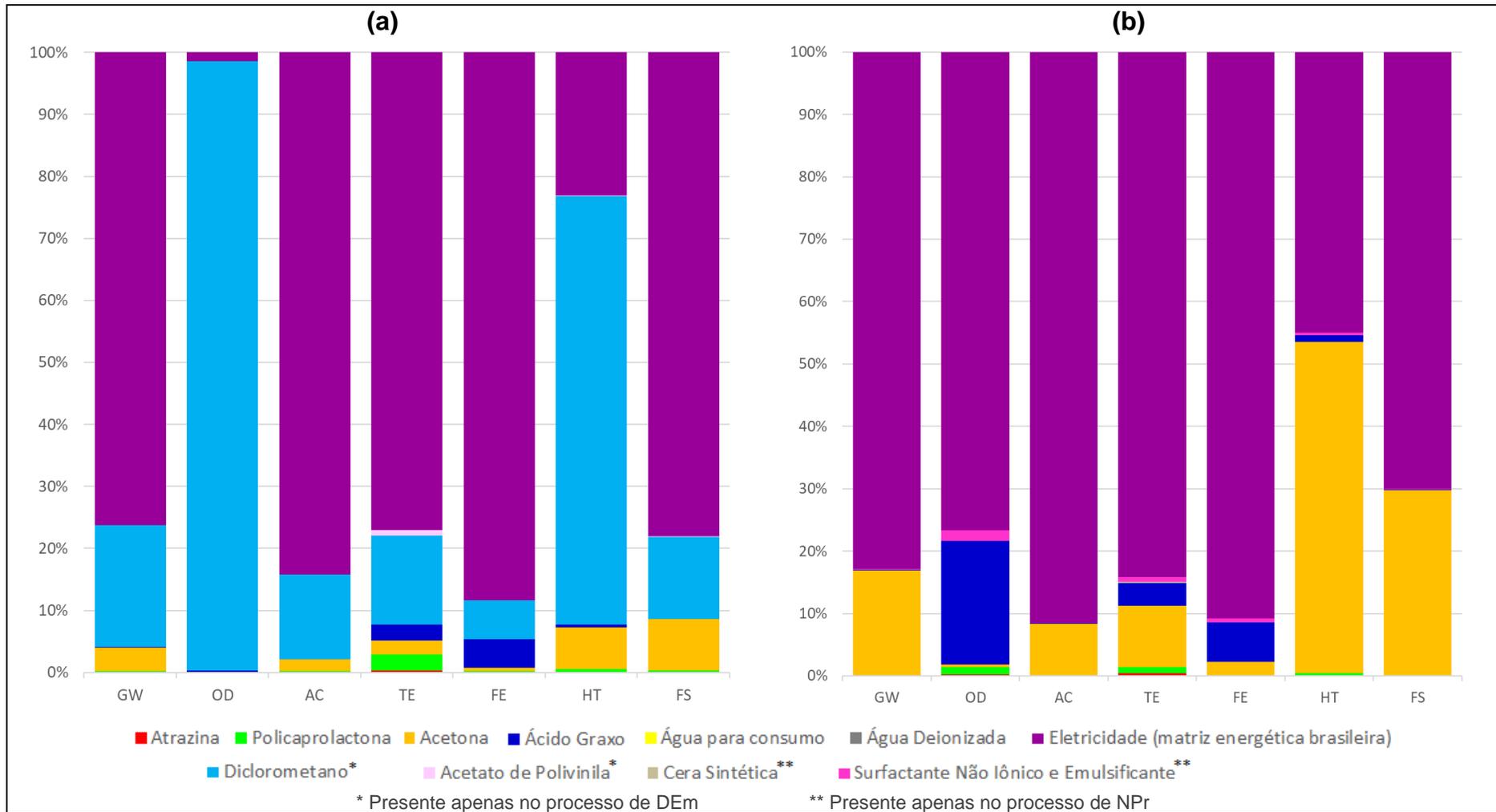
estão entre as principais contribuintes de impactos ambientais, considerando uma matriz energética de base hidrelétrica. Porém, matrizes energéticas essencialmente baseadas em carvão e gás natural (Estados Unidos, Japão e alguns países da Europa) apresentam maiores impactos ambientais nos processos de síntese de nanomateriais, quando comparadas à matriz hidrelétrica (predominante no Brasil), conforme Visentin *et al.* (2019) e Temizel-Sekeryan *et al.* (2021).

Como a contribuição de carga ambiental da energia elétrica dos processos foi muito significativa, os demais valores são difíceis de serem visualizados na Figura 12 e na Figura 13. Por este motivo, optou-se por complementar os dados apresentados elaborando a Figura 14 que apresenta, em porcentagem, a contribuição de cada elemento considerado no ICV para cada categoria de impacto em cada um dos processos (DEm e NPr).

As Figuras 12, 13 e 14 mostram que os elementos “água para consumo” e “água deionizada” são os de menor impacto ambiental para ambos os processos (DEm e NPr), sendo imperceptível sua contribuição de carga ambiental. Isto se justifica pelo fato de a água ser um recurso natural, pela sua baixa quantidade utilizada nos processos e, mesmo que a água passe por um processo de tratamento para seu uso e consumo, a água tratada apresenta um risco potencial desprezível de contaminação. Esse resultado é corroborado por Turk *et al.* (2020), que analisou o desempenho ambiental da celulose nanofibrilada por meio de uma ACV, onde o uso de água no processo é mais expressivo em quantidade, e mesmo assim não contribuiu com carga ambiental nos resultados obtidos pelos autores.

No processo de dupla emulsão (Figura 14A), depois do elemento eletricidade, a maior contribuição ambiental negativa correspondeu ao diclorometano, seguido da acetona e ácido graxo. O diclorometano teve contribuição superior a 6% em todas as categorias de impacto avaliadas, destacando-se as categorias de OD e HT, nas quais representa 98% e 69% da carga ambiental, respectivamente. A acetona teve 8% de contribuição na categoria FS, 7% na HT e 4% na GW. O ácido graxo se destacou na FE, representando 5% desta categoria.

Figura 14: Contribuição Relativa de cada Entrada do Processo nas Categorias de Impacto para o Processo de (a) Dupla Emulsão e (b) Nanoprecipitação



GW: mudanças climáticas; OD: depleção do ozônio estratosférico; HT: toxicidade cancerígena; AC: acidificação terrestre; TE: ecotoxicidade terrestre; FE: ecotoxicidade de água doce; FS: esgotamento de recursos fósseis.

Fonte: Autoria própria.

No processo de Nanoprecipitação (Figura 14B), depois da eletricidade, os dois elementos que tiveram maiores contribuições ambientais negativas foram a acetona e o ácido graxo. A acetona apresentou maior contribuição nas categorias HT, FS e GW, correspondendo a 53%, 30% e 17% dos impactos, respectivamente. O ácido graxo teve maior representatividade nas categorias OD (20%) e FE (6%).

Khoo *et al.* (2018) estudaram aplicações e uso de solventes na indústria química, por meio da ACV. Dentre os 12 solventes analisados, destacou-se a acetona e o diclorometano. Eles descrevem que a acetona pode ser considerada um solvente mais “verde”, enquanto o diclorometano faz parte da lista europeia de substâncias preocupantes (lista REACH). Das duas categorias de impacto analisadas pelos autores (acidificação e toxicidade humana), o diclorometano apresentou valores significativamente superiores às cargas ambientais de contribuição da acetona.

Considerando a contribuição dos solventes no processo de síntese de nanopartículas, os resultados de Khoo *et al.* (2018) corroboram aqueles obtidos no presente estudo, pois o diclorometano, composto utilizado apenas no processo de DEm, apresentou contribuição relevante em termos de impactos ambientais, sendo o segundo elemento de maior contribuição deste processo. Ainda se tratando da DEm, observa-se que a contribuição da acetona para as categorias de impacto ambiental analisadas é bem inferior à contribuição do diclorometano. Apesar da acetona estar presente em ambos os processos, ela se destacou apenas no processo de NPr, provavelmente por não haver outra substância química de maior contribuição negativa para geração de impactos ambientais, como ocorre com o diclorometano no processo de DEm.

O consumo de materiais e reagentes é citado por outros pesquisadores como fatores significativos que contribuem para os impactos ambientais de nanomateriais ou rotas ou processos de síntese de nanopartículas, segundo Visentin *et al.* (2019), Wu *et al.* (2019) e Koch *et al.* (2020).

Para analisar os dois processos concomitantemente, foram elaboradas a Tabela 5 e a Figura 15 que apresentam os valores de carga ambiental normalizados totais

por categoria de impacto (em  $\mu\text{Pt}$ ) comparando os processos de Dupla Emulsão e de Nanoprecipitação.

Tabela 5: Valores absolutos de contribuição de impacto por processo e por categoria de impacto

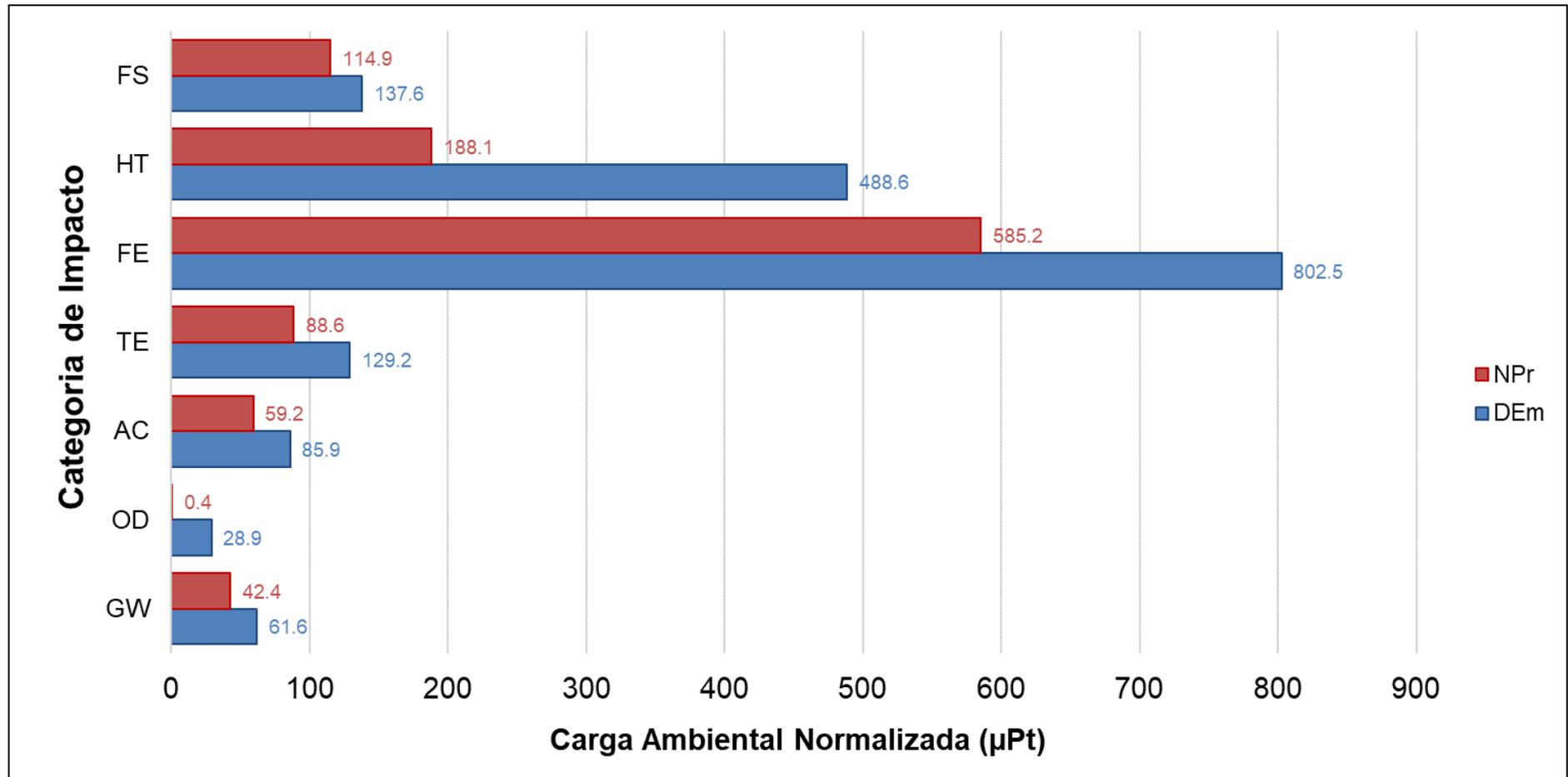
Categoria de impacto	Valor resultante por processo ( $\mu\text{Pt}$ )	
	Dupla Emulsão	Nanoprecipitação
Mudança Climática (GW)	61,6	42,4
Depleção do Ozônio Estratosférico (OD)	28,9	0,4
Acidificação Terrestre (AC)	85,9	59,2
Ecotoxicidade Terrestre (TE)	129,2	88,6
Ecotoxicidade de Água Doce (FE)	802,5	585,2
Toxicidade Cancerígena (HT)	488,6	188,1
Esgotamento de Recursos Fósseis (FS)	137,6	114,9
<b>TOTAL</b>	<b>1.734,3</b>	<b>1.078,8</b>

Fonte: Adaptado de SimaPro v 9.1.0.11.

Analisando a Tabela 5, em termos percentuais, as categorias de impacto que apresentaram maior discrepância de valores entre os dois processos analisados foram OD e HT, sendo os valores absolutos resultantes do processo de DEm 6940% e 160% superiores aos valores do processo de NPr, respectivamente.

Observa-se também que, mesmo sendo a categoria de impacto com maior discrepância de valores, OD é a categoria com menor valor obtido em ambos os processos. Os valores absolutos dessa categoria não ultrapassam 2% do valor total de impactos ambientais de cada um dos processos.

Figura 15: Comparação Normalizada das Categorias de Impacto Ambiental dos Processos de Dupla Emulsão e Nanoprecipitação



GW: mudanças climáticas; OD: depleção do ozônio estratosférico; HT: toxicidade cancerígena; AC: acidificação terrestre; TE: ecotoxicidade terrestre; FE: ecotoxicidade de água doce; FS: esgotamento de recursos fósseis.

Fonte: Autoria Própria.

Seguindo a análise da comparação dos processos, a categoria que apresentou a menor diferença relativa foi a FS, sendo 20% superior no processo de DEM.

Adicionalmente, observa-se que o processo de Dupla Emulsão apresenta maior impacto ambiental negativo em todas as categorias analisadas, pois somente no processo de dupla emulsão a solução intermediária passa pelo processo de sonicação, aumentando a demanda por energia elétrica. Além disso, há o uso de diclorometano, solvente que agrega impacto ambiental ao processo, contribuindo para que o processo de DEM apresentasse a maior carga ambiental negativa.

Por fim, observa-se que o processo de Dupla Emulsão teve o maior impacto ambiental global (1.734,3 $\mu$ Pt) que foi 61% maior quando comparado ao impacto ocasionado pelo processo de Nanoprecipitação (1.078,8 $\mu$ Pt).

## 5.2 Análise do Custo do Ciclo de Vida da Síntese de NPo+ATZ

A Tabela 6 apresenta os custos por unidade funcional envolvidos nos dois processos de síntese analisados (DEm e NPr), com base no ICV levantado e apresentado anteriormente.

Complementarmente à Tabela 6, a Figura 16 foi elaborada de modo a apresentar a porcentagem dos grupos de parâmetros do ciclo de vida, evidenciando a contribuição dos custos de cada recurso para cada processo.

Tabela 6: Custos Envolvidos nos Processos de Dupla Emulsão e Nanoprecipitação por Unidade Funcional

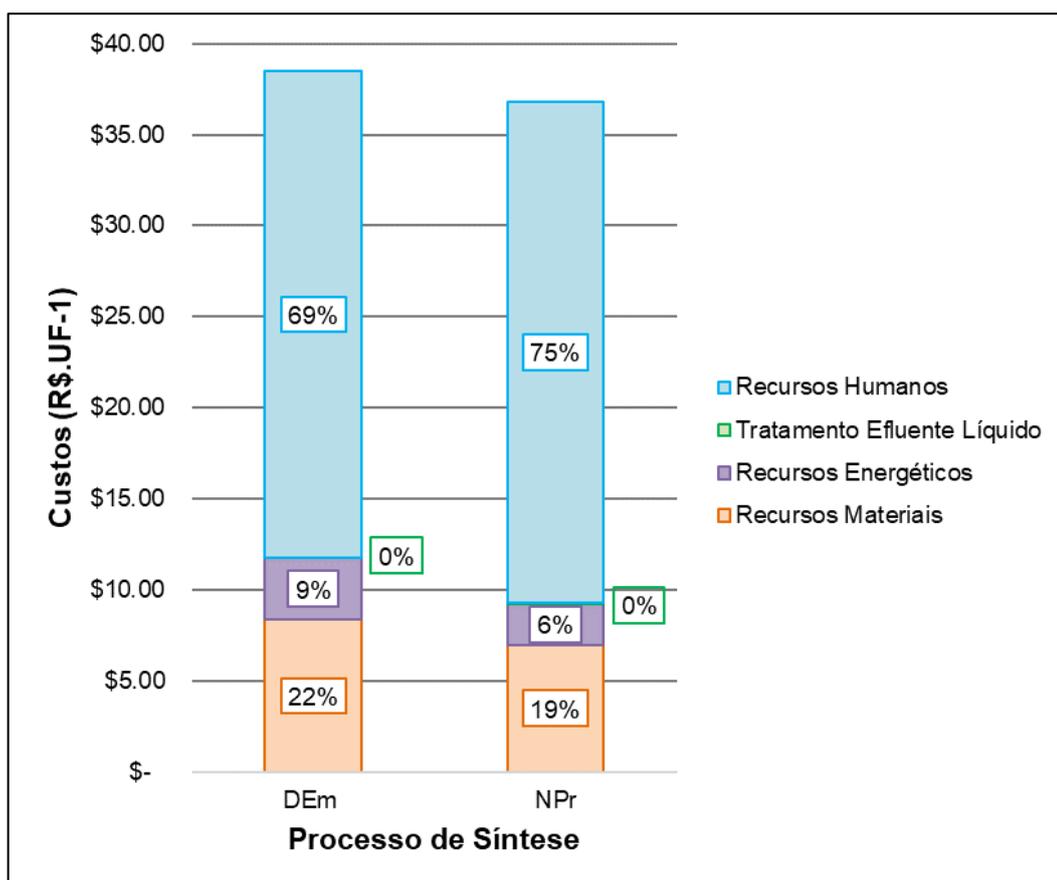
Parâmetro	Custo (R\$.UF <sup>-1</sup> )	Custo (R\$.UF <sup>-1</sup> )
	DEm	NPr
<i>Recursos Materiais</i>		
Atrazina	3,68	3,68
PCL	1,59	0,40
Acetona	0,92	2,76
Myritol	0,01	0,01
Diclorometano	1,84	NA
Span 60	NA	0,06
PVA	0,28	NA
Tween 80	NA	0,02

Parâmetro	Custo (R\$.UF <sup>-1</sup> )	
	DEm	NPr
Água	0,04	0,04
<i>Recursos Energéticos</i>		
Agitador magnético	0,10	0,29
Sonicador	0,65	NA
Bomba a vácuo	0,22	0,12
Banho Ultra	1,56	1,39
Evaporador rotativo	0,85	0,48
<i>Efluentes Líquidos</i>		
Tratamento	0,03	0,03
<i>Recursos Humanos</i>		
Técnico em Química	26,72	27,52
<b>TOTAL (R\$.UF<sup>-1</sup>)</b>	<b>38,49</b>	<b>36,80</b>

NA: Não Aplicável

Fonte: Autoria própria.

Figura 16: Custos do Ciclo de Vida dos Processos de Síntese DEm e NPr



Fonte: Autoria própria.

Os custos de mão de obra foram aqueles que mais contribuíram em ambos os processos, acrescentando R\$26,72.UF<sup>-1</sup> no processo de DEm e R\$27,52.UF<sup>-1</sup> no processo de NPr. Esses valores representam 69% e 75% dos custos totais do DEm e

NPr respectivamente, pelo tempo de preparação do processo NPr de 2,58 horas que é 3% maior do que o processo DEm (2,51 horas).

Excluindo os custos de mão de obra, a soma dos custos de material, tratamento de águas residuais e energia representaram R\$11,77 para o processo DEm e R\$9,28 para o processo NPr.

Desse montante, maior parte dos custos está associado ao uso de recursos materiais. A maior contribuição em ambos os processos está associado ao custo da ATZ, que apesar do seu valor ser igual nos dois processos ( $R\$3,68.UF^{-1}$ ), representa 53% e 44% dos custos de materiais do processo de NPr e DEm, respectivamente. Em termos do valor total, o custo da ATZ representa 10% dos custos totais de ambos os processos.

Ainda na categoria de recursos materiais, o processo de DEm também foi influenciado pelo diclorometano, que tem uma contribuição de  $R\$1,84.UF^{-1}$ , representando 22% dos custos de materiais, enquanto o segundo maior valor no processo de NPr foi devido ao uso da Acetona que contribuiu com  $R\$2,76.UF^{-1}$  (40% dos custos de materiais).

Analisando os custos de energia, o custo do sonicador e seu consumo de energia adicionam juntos  $R\$0,65.UF^{-1}$  ao processo DEm (19% dos custos de energia deste processo). Além desta contribuição não existir no processo de NPr (por não utilizar o processo de sonicação), o maior gasto energético da NPr é na realização do Banho Ultra com contribuição de  $R\$1,39.UF^{-1}$ . Esta mesma etapa no processo de DEm acumula o valor de  $R\$1,56.UF^{-1}$ ,  $R\$0,17$  a mais do que no processo de NPr. Portanto, em termos de custo de energia, o processo de DEm apresenta um valor total de  $R\$3,38.UF^{-1}$  que é 48% maior do que os gastos de energia no processo de NPr ( $R\$2,29.UF^{-1}$ ).

Apesar dos custos de mão de obra no processo de NPr ser 3% superior aos de DEm, os custos de energia foram 48% e os custos de material 20% superiores no processo DEm em comparação com o processo NPr. Assim, mesmo com uma contribuição

menor do custo de recursos humanos, os custos globais por unidade funcional do processo DEm (R\$ 38,49.UF<sup>-1</sup>) foram 4% superiores aos do NPr (R\$ 36,80.UF<sup>-1</sup>).

### 5.3 Análise de Ecoeficiência da Síntese de NPo+ATZ

Os custos e cargas ambientais por UF de cada um dos processos (DEm e NPr) foram organizados na Tabela 7 e, a partir da Equação 2, foram determinados os indicadores econômicos, ambientais e de ecoeficiência para cada processo.

Tabela 7: Ecoeficiência de cada processo de síntese de nanopartículas de ATZ

<b>Categoria</b>	<b>DEm</b>	<b>NPr</b>
Indicador Econômico – IECN CT (R\$.UF <sup>-1</sup> )	38,49	36,80
Indicador Ambiental – IAMB (μPt.UF <sup>-1</sup> )	1.734,3	1.078,8
<b>Indicador de Ecoeficiência – IECOF (μPt.R\$<sup>-1</sup>)</b>	45,06	29,32

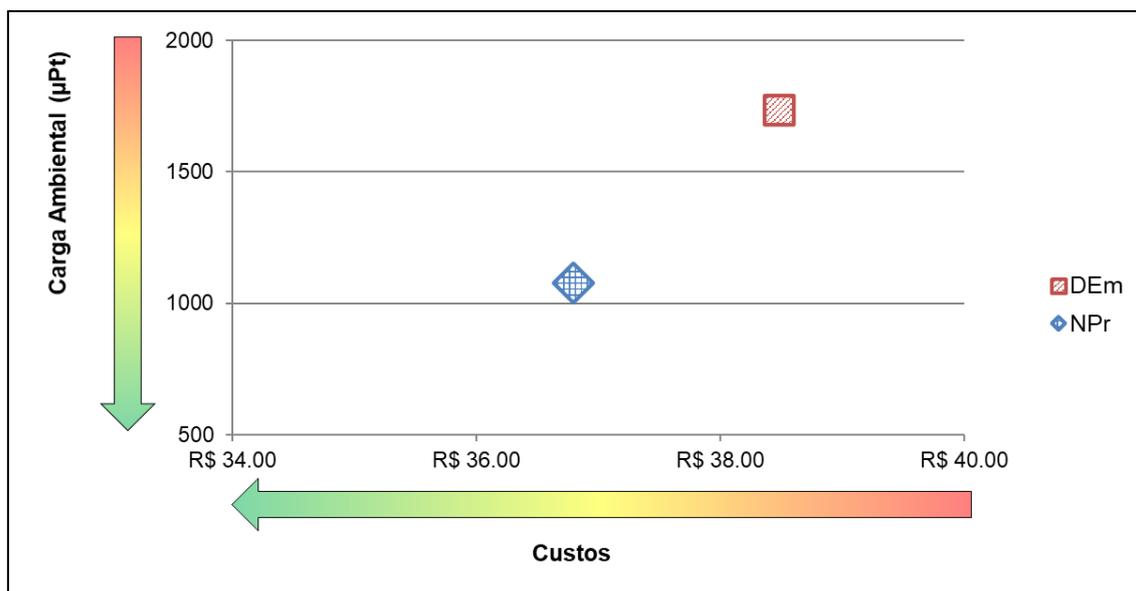
Fonte: Autoria própria.

Com base nestes resultados, foi possível elaborar a Figura 17 que apresenta os custos (eixo horizontal) e a carga ambiental (eixo vertical) dos processos DEm e NPr, demonstrando a ecoeficiência através das cores que variam de vermelho (menos ecoeficiente) a verde (mais ecoeficiente). Portanto, conforme descrito na metodologia, quanto mais próximos de zero tanto o custo e quanto a carga ambiental, mais ecoeficiente é o processo.

Tanto em termos ambientais quanto econômicos, a Nanoprecipitação mostrou-se um processo mais favorável, portanto seu fator de ecoeficiência é menor (29,32μPt.R\$<sup>-1</sup>), quando comparado ao fator de ecoeficiência do processo de Dupla Emulsão (45,06μPt.R\$<sup>-1</sup>).

A escolha para obter NPo+ATZ pelo processo de NPr em vez do processo de DEm resulta em uma redução de 655,5μPt e diminuição de R\$1,69 para cada 10 mg de ATZ por mL de solução produzida. A transição da ecoeficiência ao adotar o processo NPr representa uma redução de 15,74μPt.R\$<sup>-1</sup> em termos absolutos comparado ao processo de DEm, o que representa um ganho de 54%.

Figura 17: Ecoeficiência dos Processo de DEm e NPr



A integração das ACCV e ACV tem sido utilizada por outros autores para otimizar os processos de síntese de nanomateriais, com destaque para Visentin *et al.* (2019) e Salieri *et al.* (2021) que mostram que, apesar de premissas de cada estudo e das incertezas intrínsecas a estes métodos, a análise conjunta é uma ferramenta para apoiar processo de tomada de decisão, identificando pontos críticos e pontos de melhoria tanto no viés econômico quanto no ambiental, podendo-se estabelecer qual etapa de um processo pode ser modificada para torná-lo mais ecoeficiente.

Estudos sobre transição de ecoeficiência dos processos de síntese de nanopartículas para agricultura, como a presente proposta, ainda são escassos. Todavia, Pereira *et al.* (2014), Grillo *et al.* (2014), Oliveira, J. (*et al.*, 2015) e Fraceto *et al.* (2016) mostraram que as nanopartículas permitem o uso de quantidades menores e controladas de herbicida na agricultura, pois os sistemas de liberação modificada produzidos com nanocarreadores poliméricos são mais eficientes do que os sistemas de carreadores normais. Assim, o uso de herbicidas associados às nanopartículas apresenta menores danos colaterais ao meio ambiente e à saúde humana, aumentando a eficácia do herbicida contra o organismo-alvo (FRACETO, *et al.*, 2016)

## 6 CONCLUSÃO

A ACV permitiu concluir que o processo DEm se destacou negativamente para todas as categorias de impacto ambiental analisadas (mudanças climáticas, depleção do ozônio estratosférico, toxicidade cancerígena, acidificação terrestre, ecotoxicidade terrestre, ecotoxicidade de água doce e esgotamento de recursos fósseis), obtendo um impacto total 61% maior quando comparado ao processo NPr. Além disso, o custo do processo DEm por unidade funcional foi 4% superior ao NPr. Assim, a transição da ecoeficiência com a adoção do processo NPr em vez do DEm para a obtenção de NPo + ATZ representa um ganho de 54%, demonstrando que a nanoprecipitação é um processo mais ecoeficiente.

Há duas causas para os piores resultados do processo DEm em relação a NPr. A primeira está associada à etapa de sonicação presente apenas no processo de DEm e que gerou uma contribuição ambiental significativa no consumo de energia elétrica, além dos maiores custos neste processo. A segunda refere-se ao uso de diclorometano, um solvente que agrega impacto ambiental, e presente apenas no processo de DEm. Portanto, a substituição de solventes por outros menos tóxicos e menos poluentes e a substituição da fonte energética por energias mais sustentáveis são alternativas para ganho de ecoeficiência nos processos de síntese de nanopartículas poliméricas.

Finalmente, o presente estudo permitiu concluir que a transição de ecoeficiência, por meio da integração da avaliação do ciclo de vida e da análise do custeio do ciclo de vida se mostrou uma abordagem adequada para avaliar processos de síntese de nanopartículas, além de alternativas voltadas a uma produção mais limpa, associada a uma maior eficiência econômica.

## 7 REFERÊNCIAS

ABARIKWU, S. O.; FAROMBI, E. O.. *Atrazine induces apoptosis of SH-SY5Y human neuroblastoma cells via the regulation of Bax/Bcl-2 ratio and caspase-3-dependent pathway. **Pesticide Biochemistry and Physiology***, v. 118, p. 90–98, 2015. ISSN 0048-3575. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2014.12.006>>. Acesso em 31 out. 2020.

ABDELLA, G. M.; *et al.*. *A mixed model-based Johnson's relative weights for eco-efficiency assessment: The case for global food consumption. **Environmental Impact Assessment Review***. 2021, v. 89, 106588, ISSN 0195-9255. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eiar.2021.106588>>. Acesso em 10 out. 2021.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **Gestão Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estrutura**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014. (ABNT NBR ISO 14040:2009 Versão Corrigida: 2014).

ALBUQUERQUE, F. P.; *et al.*. *An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science of the Total Environment***. 2020. v 700, p. 134868. ISSN: 0048-9697. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134868>>. Acesso em: 29 mar. 2021.

ALENCAR, M. S. M., *et al.*. A pesquisa brasileira dedicada à nanotecnologia e riscos à saúde e ao meio ambiente. **RECIIS – Revista Eletrônica de Comunicação, Informação e Inovação em Saúde**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 3, p. 288-299, set. 2014. Disponível em: <<https://www.reciis.icict.fiocruz.br/index.php/reciis/article/view/448/PDF->>. Acesso em: 26 out. 2020.

ASMATULU, E.; *et al.*. *Increasing the lifetime of products by nanomaterial inclusions—life cycle energy implications. **International Journal of Life Cycle Assessment***. 2020. v. 25, p. 1783–1789. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11367-020-01794-w>>. Acesso em: 31 mar. 2021.

ASSIS, B. B. **Avaliação do ciclo de vida do produto como ferramenta para o desenvolvimento sustentável**. 2009. Monografia (Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora / MG, 2009. Disponível em: <[http://www.ufjf.br/ep/files/2014/07/2009\\_1\\_Bruno-Bastos.pdf](http://www.ufjf.br/ep/files/2014/07/2009_1_Bruno-Bastos.pdf)>. Acesso em: 09 out. 2020.

BARRIOS, R. E.; *et al.*. *Climate change impacts the subsurface transport of atrazine and estrone originating from agricultural production activities. **Environmental Pollution***. 2020. v. 265, p. 115024. ISSN 0269-7491. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115024>>. Acesso em: 03.abr.2021.

BELOIN-SAINT-PIERRE, D.; *et al.*. *How suitable is LCA for nanotechnology assessment? Overview of current methodological pitfalls and potential solutions: 65th LCA Discussion Forum, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, May 24, 2017. **International Journal of Life Cycle Assessment***. 2018. v. 23, p. 191–196.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11367-017-1399-3>>. Acesso em 03 abr. 2021.

BELUCIO, M.; *et al.*. *Eco-efficiency in early design decisions: a multimethodology approach*. **Journal of Cleaner Production**. 2021. v. 283, 124630. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124630>>. Acesso em 17 jul. 2021.

BORTOLIN, A. R.. **Avaliação do ciclo de vida: principais métodos e estudo comparativo entre o cesto de plástico e de inox de uma lavadora de roupa**. 2009. 148p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18140/tde-25102016-163500/pt-br.php>>. Acesso em 17 out. 2021.

CHANCHAROONPONG, P.; MUNGGKUNG, R.; GHEEWALA, S. H. *Life Cycle Assessment and eco-efficiency of high value-added riceberry rice products to support Thailand 4.0 policy decisions*. **Journal of Cleaner Production**. 2021, v. 292, 126061, ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126061>>. Acesso em 10 out. 2021.

CORREA, V. S. M. L.. **Investigação experimental sobre o impacto do herbicida atrazina sobre a interação neuromuscular**. 2020. 77 p. Dissertação (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Campus Botucatu, 2020. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/192025>>. Acesso em 27 out. 2020.

COSTA, M. P.; *et al.* *A socio-eco-efficiency analysis of integrated and non-integrated crop-livestock-forestry systems in the Brazilian Cerrado based on LCA*. **Journal of Cleaner Production**. 2018. 171, 1460e1471. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.063>>. Acesso em 17 jul. 2021.

CPFL Energia. **Simulação Tarifária**. Disponível em: <<https://www.cpfempresas.com.br/institucional/simulacaotarifamanual.aspx?emp=C PFL>>. Acesso em: 22 mai. 2021.

CRUZ, T. A.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P.. Estudo do comportamento do PVA com aditivos inorgânicos. **Anais...** 14º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIV ENCITA. 2008. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil, Outubro, 2008. Disponível em: <<http://www.bibl.ita.br/xivencita/FUND34.pdf>>. Acesso em: 03 nov. 2020.

DUTRA, A. C.. **Impactos ambientais de uma unidade agropecuária estimados pela avaliação do ciclo de vida**. 2018. 122 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/153665>>. Acesso em: 28 out. 2020.

Economia Uol. **Câmbio Dólar Comercial**. Disponível em: <<https://economia.uol.com.br/cotacoes/cambio/>>. Acesso em: 19 jun. 2021.

EDDLESTON, M. *Poisoning by pesticides*. **Medicine**. v. 48, Issue 3, 2020, p. 214-217. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mpmed.2019.12.019>>. Acesso em 30 jul. 2021.

FAO - Food and Agriculture Organization, 2017. **Strategic work of FAO for inclusive and efficient food systems**. I6627EN/3/06.17. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i6627e.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2020.

FAO - Food and Agriculture Organization, 2021. **FAOSTAT, Data, Inputs, Pesticides Use**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data>>. Acesso em: 30 abr. 2021.

FARJANA, et al.. *Life cycle assessment of cobalt extraction process*. **Journal of Sustainable Mining**, v. 18, 2<sup>a</sup> ed., 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.03.002>>. Acesso em: 08 out. 2020.

FEIJOO, S.; et al.. *Comparative life cycle assessment of different synthesis routes of magnetic nanoparticles*. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 528-538, 2017. ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.079>>. Acesso em: 08 out. 2020.

FRACETO, L. F.; et al.. *Nanotechnology in Agriculture: Which Innovation Potential Does It Have?*. **Front. Environ. Sci.**, v. 4, artigo 20, 5 p., 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00020>>. Acesso em: 10. Nov. 2020.

FURTADO, M.. *Cresce a procura por tratamento Off-Site de efluentes industriais*. **Revista Química e Derivados**. p. 1-4. 2019. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/cresce-a-procura-por-tratamento-off-site-de-efluentes-industriais/2/>>. Acesso em: 22 mai. 2021.

GIROTO, A. S. et al.. *Role of slow-release nanocomposite fertilizers on nitrogen and phosphate availability in soil*. **Scientific Reports**. v. 7, 46032. 2017. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/srep46032>>. Acesso em: 03 nov. 2020.

GRAEFF, C. (Org.). **Nanotecnologia: ciência e engenharia**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. (Coleção PROPe Digital - UNESP). ISBN 9788579833779. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/123647>>. Acesso em: 26 out. 2020.

GRILLO, R.. **Desenvolvimento de Sistemas de Liberação Modificada para Herbicidas Triazínicos Utilizando Nanocápsulas Poliméricas**. 2011. 122 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Biologia, Campinas/SP, 2011. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/314420>>. Acesso em: 01 nov. 2020.

GRILLO, R., ROSA, A.H.; FRACETO, L. F.. *Poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocapsules carrying the herbicide atrazine: effect of chitosan-coating agent on physico-chemical stability and herbicide release profile*. **International Journal of Environmental**

**Science and Technology**. 2014. v. 11, p. 1691–1700. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-013-0358-1>>. Acesso em 10 nov. 2020.

GROSSE-SOMMER, A. P.; *et al.* *Applied sustainability in industry: The BASF eco-efficiency toolbox*. **Journal of Cleaner Production**. 2020, v. 258, 120792, ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120792>>. Acesso em 10 out. 2021.

HANSEN, S. P.; MESSER, T. L.; MITTELSTET, A. R.. *Mitigating the risk of atrazine exposure: Identifying hot spots and hot times in surface waters across Nebraska, USA*. **Journal of Environmental Management**. 2019. v. 250, p. 109424. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109424>>. Acesso em: 06 abr. 2021.

HARRIS, S.; *et al.* *Application of LCA and LCC in the early stages of wastewater treatment design: A multiple case study of brine effluents*. **Journal of Cleaner Production**. 2021, v. 307, 127298, ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127298>>. Acesso em 10 out. 2021.

HUANG, Z.; *et al.* *The composition analysis of free and bonded fatty acids in Polysorbate 80 by on-line two-step pyrolytic methylation-gas chromatography*. **Microchemical Journal**. 2020, v. 159, 105342, ISSN 0026-265X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105342>>. Acesso em 24 mai. 2021.

HUIJBREGTS, M. A. J. *et al.* *ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level*. **International Journal of Life Cycle Assessment**. 2017. v. 22, p. 138-147. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11367-016-1246-y>>. Acesso em: 14 mar. 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS (IBAMA). **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins. Boletim 2019, publicado em 2020. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em 10 mai. 2021.

JACOMINI, A. E.. **Bioacumulação do herbicida atrazina pelas espécies de bivalves límnicos *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) e *Corbicula fluminea* (Müller, 1774)**. 2002. Dissertação (Mestrado em Biologia Comparada) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59139/tde-15072003-104821/pt-br.php>>. Acesso em: 31 out. 2020.

KAH, M.; *et al.* *Analysing the fate of nanopesticides in soil and the applicability of regulatory protocols using a polymer-based nanoformulation of atrazine*. **Environmental Science and Pollution Research International**. 2014. v. 21, p. 11699–11707. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-2523-6#citeas>>. Acesso em 10 nov. 2020.

KHOO, H.H.; ISONI, V.; SHARRATT, P.N. *LCA data selection criteria for a multidisciplinary research team: LCA applied to solvents and chemicals*. **Sustainable Production and Consumption**. 2018. v. 16, p. 68-87. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.spc.2018.06.002>>. Acesso em 17 jul. 2021.

LASOÑ, E.; *et al.* *NLC delivery systems for alpha lipoic acid: Physicochemical characteristics and release study*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 2017, v. 532, p. 57-62, ISSN 0927-7757. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.083>>. Acesso em 24 mai. 2021.

LORENZO-TOJA, Y.; *et al.* *Eco-efficiency analysis of Spanish WWTPs using the LCA + DEA method*. **Water Research**. 2015, v. 68, p. 651-666, ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.040>>. Acesso em 05 out. 2021.

MAINARDIS, M.; *et al.* *Life cycle assessment of sewage sludge pretreatment for biogas production: From laboratory tests to full-scale applicability*. **Journal of Cleaner Production**. 2021. v. 322, 129056, ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129056>>. Acesso em 17 out. 2021.

MARTINS, P.. **Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável**. *Estud. soc, México*, v. 17, n. 34, p. 293-311, dez. 2009. Disponível em <[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-45572009000200012&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-45572009000200012&lng=es&nrm=iso)>. Acesso em: 14 out. 2020.

MASSINI, K. C.; JESUS, K. R. E. de. *Prospecção dos riscos ambientais das nanotecnologias aplicadas à agricultura*. *In: Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*, 7, 2013, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2013. p. 551-553. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/963401>>. Acesso em: 14 out. 2020.

MENDES, N. C.; BUENO, C.; OMETTO, A. R.. *Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida: revisão dos principais métodos*. **Production**. 2016, v. 26, n. 1, p. 160-175. ISSN 1980-5411. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0103-6513.153213>>. Acessado em: 17 out. 2021.

MORAES, R. F.. **Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. 2019. Texto para discussão n. 2506. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea). Brasília / Rio de Janeiro. ISSN 1415-4765. Disponível em: <[http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td\\_2506.pdf](http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf)>. Acesso em: 25 abr. 2021.

NANO NATURE. **Content at a glance**. 2021. Disponível em: <<https://nano.nature.com/>>. Acesso em 11 mai. 2021.

NIKKHAH, A., *et al.* *Application of analytic hierarchy process to develop a weighting scheme for life cycle assessment of agricultural production*. **Science of the Total Environment**. 2019. v. 665, p. 538-545. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.170>>. Acesso em: 06 ago. 2021.

NISHIHARA HUN, A. L.; MELE, F. D. & PÉREZ, G. A.. *A comparative life cycle assessment of the sugarcane value chain in the province of Tucumán (Argentina) considering different technology levels*. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, p. 502–515, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11367-016-1047-3>>. Acesso em: 19 jun. 2021.

NOGUEIRA, A. R.. **Modelagem de sistemas de produto em estudos de ACV abrangendo o reaproveitamento de rejeitos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-15072013-155325/en.php>>. Acesso em: 29 out. 2020.

OLIVEIRA, A. B. **Avaliação do ciclo de vida de cenários de logística reversa de embalagens de agrotóxicos no Brasil**. 2019. 188p. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru/SP, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/183494>>. Acesso em: 04 nov. 2020.

OLIVEIRA, H. C.; *et al.*. *Nanoencapsulation Enhances the Post-Emergence Herbicidal Activity of Atrazine against Mustard Plants*. **PLoS ONE**. 2015. 10(7): e0132971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0132971>>. Acesso em 10 nov. 2020.

OLIVEIRA, J. L. **Preparo e caracterização de nanopartículas lipídicas sólidas como sistema carreador conjunto para os herbicidas atrazina e simazina visando futuras aplicações em agricultura**. 2015. 106 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba/SP, 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/122099>>. Acesso em: 08 out. 2020.

OLIVEIRA, J. L.; *et al.*. *Solid lipid nanoparticles co-loaded with simazine and atrazine: preparation, characterization, and evaluation of herbicidal activity*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 2015. v. 63 (2), p. 422-432. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf5059045>>. Acesso em 10 nov. 2020.

OLIVEIRA, J. L. *et al.*. *Zein nanoparticles as eco-friendly carrier systems for botanical repellents aiming sustainable agriculture*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 66, n. 6, p. 1330-40. 14 fev. 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.7b05552>>. Acesso em: 03 nov. 2020.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Atrazine and Its Metabolites in Drinking-water**. Documento de base para o desenvolvimento das Diretrizes para a Qualidade da Água Potável. WHO/HSE/WSH/10.01/11/Rev/1, 2011. Disponível em: <[https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/water-quality/guidelines/chemicals/antrazine.pdf?ua=1](https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/antrazine.pdf?ua=1)>. Acesso em: 11 mai. 2021.

PAES, M.X., *et al.*. *Transition towards eco-efficiency in municipal solid waste management to reduce GHG emissions: The case of Brazil*. **Journal of Cleaner Production**. 2020, v. 263, 121370. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121370>>. Acesso em: 17 jul. 2021.

PAVAN, A. L. R.. **Avaliação de impactos do ciclo de vida no Brasil: desenvolvimento de fatores de caracterização regionais para serviços ecossistêmicos relacionados à qualidade do solo**. 2019. 190 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18139/tde-04042019-105842/pt-br.php>>. Acesso em 17 out. 2021.

PEREIRA, A. E. S.. **Nanopartículas de poli-épsilon caprolactona contendo o herbicida atrazina: do preparo e caracterização a avaliação da atividade herbicida**. 2013. 112 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Biologia, Campinas/SP, 2013. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/318107>>. Acesso em: 28 out. 2020.

PEREIRA, A. E. S.; *et al.* *Application of poly(epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment*. **Journal of Hazardous Materials**. 2014. v. 268, p. 207-215. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.025>>. Acesso em 10 nov. 2020.

PONCE, R. O.. **Avaliação do Ciclo de Vida dos sistemas de produção orgânico e convencional da cana-de-açúcar: um estudo comparativo**. 2019. 83p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal/SP. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/183461>>. Acesso em: 04 nov.2020.

QUINA, F. H.. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, dez. 2004. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000600031&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000600031&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 01 nov. 2020.

RENOUF, M .A.; *et al.* *Customised life cycle assessment tool for sugarcane (CaneLCA) - a development in the evaluation of alternative agricultural practices*. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 23, p. 2150–2164, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11367-018-1442-z>>. Acesso em: 19 jun. 2021.

RESENDE, J. D.; *et al.* *Life cycle assessment and costing of wastewater treatment systems coupled to constructed wetlands*. **Resources, Conservation and Recycling**. 2019, v. 148, p. 170-177, ISSN 0921-3449. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.04.034>>. Acesso em 10 out. 2021.

RITWISET, A.; *et al.* *Molecular structure and stability of the sorbitan monostearate (Span60) monolayers film at the water–air interface: A molecular dynamics simulation study*. **Journal of Molecular Liquids**. 2014, v. 195, p. 157-164, ISSN 0167-7322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.02.032>>. Acesso em 24 mai. 2021.

RIVM (*Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu* - Instituto Nacional de Saúde Pública e Meio Ambiente da Holanda). **ReCiPe 2016 v1.1: A harmonized life cycle**

**impact assessment method at midpoint and endpoint level. Report I: Characterization.** RIVM Report 2016-0104A publicado em 15/12/2016. Disponível em: <<https://www.rivm.nl/publicaties/recipe-2016-a-harmonized-life-cycle-impact-assessment-method-at-midpoint-and-endpoint>>. Acesso em: 17 abr. 2021.

ROSA, A. D.; *et al.*. *LCA and LCC of a chemical recycling process of waste CF-thermoset composites for the production of novel CF-thermoplastic composites. Open loop and closed loop scenarios.* **Journal of Cleaner Production.** 2021, v. 304, 127158, ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127158>>. Acesso em 10 out. 2021.

SALIERI, B.; *et al.*. *Life cycle assessment of manufactured nanomaterials: Where are we?.* **NanoImpact.** 2018, v. 10, p. 108-120. ISSN 2452-0748. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452074817300940>>. Acesso em: 08 out. 2020.

SALIERI, B.; *et al.*. *Integrative approach in a safe by design context combining risk, life cycle and socio-economic assessment for safer and sustainable nanomaterials.* **NanoImpact.** 2021, v 23, 100335, ISSN 2452-0748. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.impact.2021.100335>>. Acesso em: 17 out. 2021.

SANTOS, A.; *et al.*. *Life cycle assessment in chemical industry – a review.* **Chemical Engineering**, v. 26, p. 139-147, 2019. ISSN 2211-3398. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.09.009>>. Acesso em: 19 jun. 2021.

SIMAPRO. **LCA software for fact-based sustainability.** Disponível em: <<https://simapro.com/>>. Acesso em: 08 out. 2020.

SINGH, V.; DINCER, I.; ROSEN, M. A.. *Chapter 4.2 - Life Cycle Assessment of Ammonia Production Methods.* **Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions. Academic Press.** 2018. p. 935-959, ISBN 9780128137345. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813734-5.00053-6>>. Acesso em: 17 out. 2021.

SIQUEIRA, J. E. L. **Avaliação da influência do processo de sonicação em nanotubos de carbono utilizados em pastas cimentícias.** 2018. 194p. Dissertação (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis/SC. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/193503>>. Acesso em: 08 jan. 2022.

SLOTTE, M.; ZEVENHOVEN, R.. *Energy requirements and life cycle assessment of production and product integration of silver, copper and zinc nanoparticles.* **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 948 – 957, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.083>>. Acesso em: 19 jun. 2021.

SOUZA, P. M. S.; *et al.*. *Desenvolvimento de nanocápsulas de poli-ε-caprolactona contendo o herbicida atrazina.* **Química Nova.** São Paulo: Soc Brasileira Química, v. 35, n. 1, p. 132-137, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/130715>>. Acesso em: 08 out. 2020.

TEH, M.C.; TAN, C.Y.; CHEW, I.M.L. *Life cycle assessment on delignification and nanolignin synthesis pathways*. **J. Environ. Chem.** 2021. Eng. 9, 105381. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105381>>. Acesso em: 17 jul. 2021.

TEMIZEL-SEKERYAN, S.; WU, F.; HICKS, A.L.. *Global scale life cycle environmental impacts of single- and multi-walled carbon nanotube synthesis processes*. **International Journal of Life Cycle Assessment**. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11367-020-01862-1>>. Acesso em: 09.abr.2021.

TURK, J.; *et al.*. *Evaluation of an environmental profile comparison for nanocellulose production and supply chain by applying different life cycle assessment methods*. **Journal of Cleaner Production**. v. 247, 2020, 119107, ISSN 0959-6526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619339770>>. Acesso em: 14 mar. 2021.

VAGAS. **Técnico em Química**. Disponível em: <<https://www.vagas.com.br/cargo/tecnico-em-quimica>>. Acesso em 10 mai. 2021.

VASCONCELOS, Y.. *Agrotóxicos na berlinda*. **Revista FAPESP**. Ed.271, p. 18-27, set.2018. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/agrotoxicos-na-berlinda/>>. Acesso em 10 mai. 2021.

VÁSQUEZ-IBARRA, L.; *et al.*. *The joint use of life cycle assessment and data envelopment analysis methodologies for eco-efficiency assessment: A critical review, taxonomy and future research*. **Science of The Total Environment**. 2020, v. 738, 139538, ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139538>>. Acesso em: 10 out. 2021.

VALT, R. B. G. **Análise do ciclo de vida de embalagens de pet, de alumínio e de vidro para refrigerantes no Brasil variando a taxa de reciclagem dos materiais**. 2004. 193 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/069.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2020.

VISENTIN, C.; *et al.*. *Lifecycle assessment of environmental and economic impacts of nano-iron synthesis process for application in contaminated site remediation*. **Journal of Cleaner Production**, v. 231, p. 307 – 319, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.236>>. Acesso em: 19 jun. 2021.

VROM (*Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu* - Ministério da Habitação, Ordenamento do Território e Meio Ambiente). **Eco-Indicator 99 - Manual for Designers. A damage oriented methos for Life Cycle Impact Assessment**. VROM 000255/A/10-00 21227/204 publicado em outubro de 2020. Disponível em: <[https://pre-sustainability.com/legacy/download/EI99\\_Manual.pdf](https://pre-sustainability.com/legacy/download/EI99_Manual.pdf)>. Acesso em: 17 out. 2021.

WINDSOR, *et al.*. *Comparison of tools for the sustainability assessment of nanomaterials*. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 12, p. 69-

75, 2018. ISSN 2452-2236. Disponível em:  
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223617301190>>. Acesso  
em: 08 out. 2020.