

ENTRE O RIO E O MAR: A MONITORIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO NO ÂMBITO DO PROJETO AQUATIDE

Mário J. Araújo^{1*}, Isabel Benta Oliveira¹, Inês Soares¹, Antonio Moreda², Pedro Carvalho³, Carlos Antunes^{1,4}, Alexandre Campos¹

1 CIIMAR – Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental, Terminal de Cruzeiros do Porto de Leixões, Av. General Norton de Matos s/n, 4450-208, Matosinhos, Portugal

2 GETEE – Grupo De Elementos Traza, Espectroscopia Y Especiación, Instituto de Materiales (iMATUS), Universidad de Santiago de Compostela, Av. das Ciencias s/n, 15782, Santiago de Compostela, Espanha

3 Universidade de Aarhus. Departamento de Ciências Ambientais. Frederiksborgvej 399. DK-4000 Roskilde, Dinamarca

4 Aquamuseu do rio Minho. Parque de Lazer do Castelinho 4920-290 Vila Nova de Cerveira, Portugal

* E-mail de contacto: mario.araujo@ciimar.up.pt

Resumo

As nanopartículas de dióxido de titânio (NPs TiO_2) são amplamente utilizadas em tintas, pigmentos, materiais médicos e cosméticos devido ao baixo custo, elevada refratividade e capacidade de absorção de UV. No entanto, a sua presença crescente no ambiente, aliada à variabilidade da fração nanométrica nos produtos, levanta preocupações toxicológicas. A Comissão Europeia banuiu recentemente o TiO_2 em alguns produtos de consumo devido a potenciais efeitos genotóxicos, inflamação intestinal e possíveis impactos neurológicos, embora continue autorizado noutros países. O projeto AQUATIDE, iniciado em 2025, visa avaliar estes riscos através da monitorização ambiental em três regiões de Portugal: Norte (estuário e foz do Minho), Centro (costa e ria de Aveiro) e Sul (costa algarvia e ria Formosa). Serão analisados Ti total e NPs TiO_2 em água, sedimentos e organismos, bem como a variação sazonal e a co-ocorrência com compostos orgânicos usados em protetores solares.

Os primeiros resultados da monitorização ambiental (Verão 2025) revelam níveis de Ti total relativamente uniformes ao longo da costa Portuguesa, sendo inferiores aos reportados internacionalmente (16.8–21.4 $\mu\text{g/L}$). Não se observou contributo evidente de zonas balneares. A salinidade mostrou grande influência na agregação das NPs: em água doce (Minho, 5 ppm) registou-se maior presença de NPs, enquanto em água salgada ficaram abaixo do limite de deteção.

Os dados preliminares levantam questões sobre variações regionais, contributo de ETARs e interações com outros contaminantes, às quais o projeto tentará dar resposta.

Palavras chave: Água, Contaminação ambiental, Rio Minho, Toxicidade

Introdução

As maiores fontes de minério de titânio (Ti) estão dispersas por cerca de 20 países, localizando-se na China e na Austrália as principais (ilmenite, FeOTiO_2 e rutilo TiO_2 , respetivamente)¹. A partir destes materiais geológicos, têm sido produzidas nanopartículas de dióxido de titânio (NPs TiO_2), ou seja, partículas com pelo menos uma dimensão na gama de tamanhos de 1 a 100 nanómetros. A sua utilização em materiais de uso diário é muito diversa, decorrente das suas diversas propriedades e do baixo custo de produção. Inclui principalmente tintas e pigmentos pela sua coloração branca brilhante (fig. 1), mas também materiais médicos e ortodônticos pela sua biocompatibilidade, resistência estrutural e à corrosão, além de não apresentar toxicidade ou induzir reações alérgicas. Como estes materiais (brancos) têm elevado índice de refração (ou seja, capacidade de deflexão de luz) e complementarmente têm grande capacidade de absorção de energia na gama UV, são, por isso, bastante utilizados em produtos cosméticos, nomeadamente protetores solares e outros produtos associados.

Apesar da aparente baixa toxicidade associada às NPs TiO_2 , a sua utilização extensiva poderá implicar riscos não totalmente compreendidos, sobretudo face aos elevados volumes de NPs e de Ti que inevitavelmente chegam aos consumidores e ao ambiente natural. A fração de nanomateriais dentro dos produtos de consumo é bastante variável e é daqui que pode advir alguma da toxicidade cujo grau se mostra difícil de estimar. Mais recentemente, o Ti vem sendo explorado em processos avançados de oxidação (p.e. em tratamento de águas residuais) decorrente da sua grande capacidade

de geração de compostos radicais livres - compostos com grande acção oxidativa, e que são por isso úteis na acção antimicrobiana².

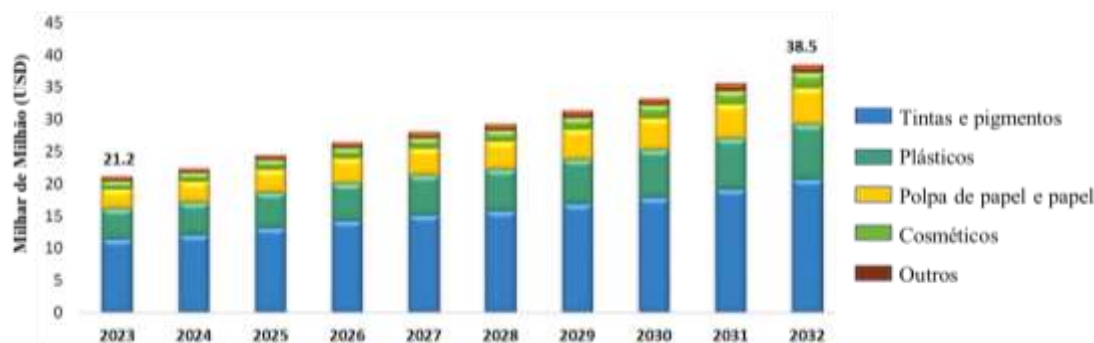


Fig. 1. Utilização anual (2023-2025) e projeção (2026-2032) do aumento da utilização de TiO₂ por aplicação (adaptado de: <https://dimensionmarketresearch.com/report/titanium-dioxide-market/>).

A Comissão Europeia banuiu a utilização de Ti em produtos de consumo pela possibilidade de inclusão de elevadas frações nanométricas (no entanto, estes materiais ainda são permitidos em muitos países, incluindo os EUA, p. ex. como aditivo alimentar). Esta decisão de 2022 baseou-se na relação com efeitos adversos na saúde humana, tais como genotoxicidade (sendo considerada possível agente cancerígeno pela Agência Internacional de Investigação em Cancro da Organização Mundial de Saúde), inflamação intestinal e alteração no microbioma. No entanto, outros efeitos em estudo referem-se à ligação com efeitos genotóxicos e mutagénicos em tecidos do sistema nervoso com possível contributo para o desenvolvimento de Alzheimer. Mais recentemente, a CE solicitou uma avaliação de risco quanto à sua utilização em produtos cosméticos, para perceber melhor a absorção/bioacumulação e efeitos celulares cujos resultados ainda não são conhecidos³.

Não é conhecida regulamentação específica quanto aos níveis de Ti (ou às respectivas NPs) “tolerados” pelo ambiente e por enquanto não é fácil fazê-lo. Por um lado, as características das diferentes NPs existentes (p. ex. em termos de tamanho ou forma cristalográfica) podem influenciar as respostas dos organismos, por outro lado, o comportamento de NPs TiO₂ no ambiente natural depende das características do meio, e por sua vez, esse comportamento afeta a forma como os organismos respondem. Por exemplo, nos nossos estudos anteriores^{4,5}, as NPs TiO₂ parecem agregar-se bastante em contacto com meio salino. Para além disso, verificamos que o Ti (derivado de exposição controlada a NPs TiO₂) acumula-se em níveis relativamente elevados em tecidos de bivalves, o que pode apresentar um risco para o consumidor. Já em peixes com valor comercial (ex. dourada ou rodvalho), os níveis foram de forma geral mais reduzidos, principalmente no músculo. Não obstante, destaca-se que os efeitos a nível celular e molecular em peixe - principalmente no fígado, também merecem atenção, pois do ponto de vista do stress oxidativo ou de alterações no metabolismo lipídico, há efeitos consideráveis que sugerem, p. ex. acumulação de gordura e alteração funcional celular.

Com base nesta informação, justifica-se uma avaliação do risco mais aprofundada, a qual fundamentou a criação do projeto AQUATIDE. Este projecto, que se encontra em execução desde junho de 2025 por investigadores do CIIMAR e IPMA, conta ainda com a colaboração de outros parceiros, nomeadamente, Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia (INL, Braga), Universidade de Santiago de Compostela, Universidade de Duke (USA) e Sintef AS e Universidade de Tromsø (Noruega). Este projeto visa estudar os riscos das NPs TiO₂, numa perspetiva ambiental (i.e. presença e ocorrência nos ecossistemas aquáticos e efeitos para os organismos aquáticos) e na perspetiva do consumidor (i.e. quantificação em espécies aquáticas comerciais e respetivas implicações nutricionais). Para além disso, serão desenvolvidas ferramentas de avaliação toxicológica eticamente responsáveis e eficazes.

Material e Métodos

Em termos de monitorização ambiental, escolheram-se três regiões para investigação no âmbito do projeto AQUATIDE: Norte (estuário e foz do rio Minho), Centro (costa e ria de Aveiro), e Sul (costa do Algarve incluindo a ria Formosa), onde se irá estudar os níveis ambientais de NPs TiO_2 assim como Ti total, não só na água, mas também no sedimento e em organismos aquáticos. Para além disso, será estudada a variação sazonal destes níveis e a sua co-ocorrência com compostos orgânicos também com acção protetora UV (i.e. ingredientes de protetores solares).

Resultados Preliminares e Discussão

Os resultados preliminares, que se referem apenas à campanha do Verão de 2025 (ainda apenas relativos a amostras de água), sugerem a ocorrência de níveis de Ti total bastante próximos em quase todos os pontos de amostragem nas três regiões em estudo, e que são inferiores a outros locais do globo: entre os 16.8 e 21.4 $\mu\text{g/L}$ (este estudo, fig. 2), versus 40 a 300 $\mu\text{g/L}$ noutros países^{6,7}. Por outro lado, não é evidente um contributo significativo das zonas balneares, isto é, onde cosméticos e os respetivos protetores solares poderiam ter destaque para a “carga” de Ti no ambiente.

Os nossos resultados sugerem ainda um grande contributo da salinidade para a agregação das NPs TiO_2 e a sua baixa ocorrência na forma de NPs nas zonas costeiras. No rio Minho, o ponto de amostragem com salinidade mais baixa (5 ppm, junto das piscinas de Vila Nova de Cerveira), revelou níveis de Ti reduzidos ($0.62 \pm 0.01 \mu\text{g/L}$), no entanto, foi o local onde a presença de NPs TiO_2 foi o mais elevado ($2.44 \times 10^4 \pm 5.21 \times 10^2 \text{ NPs/g}$, $52 \pm 1.0 \text{ nm}$). Destaca-se que em todos os locais com água salgada (superior a 18 ppm), as NPs TiO_2 estiveram abaixo do limite de deteção (2.82×10^3), sugerindo grande contributo da salinidade para a agregação das NPs.



Fig. 2. Níveis de titânio total por região em agosto de 2025.

Estes resultados preliminares já levantam algumas questões que as análises mais aprofundadas ainda em curso poderão ajudar a responder, nomeadamente:

- Há variação de NPs TiO_2 significativa entre rios em Portugal?
- Qual o contributo das ETARs para os níveis de NPs TiO_2 no ambiente aquático dulçaquícola?
- Quais as implicações da interação de Ti ou NPs TiO_2 com outros contaminantes emergentes?

Os resultados do projeto irão, assim, fornecer informação importante para uma avaliação de risco das NPs de TiO_2 , integrando fatores como a identificação de principais fontes antropogénicas, a variabilidade regional e as interações com outros contaminantes. Isto contribuirá para uma gestão mais informada e para o desenvolvimento de estratégias de monitorização e, eventualmente, de regulamentação, mais adequadas.

XII SIMPÓSIO IBÉRICO SOBRE A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MINHO

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio de Francisca Melo, Rui Barbosa e Maria Paula Gomez (CIIMAR) pelo suporte nas amostragens. Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., e pelo Mecanismo de Recuperação e Resiliência da Comissão Europeia, no âmbito de UID/04423/2025 (<https://doi.org/10.54499/UID/04423/2025>), UID/PRR/04423/2025 (<https://doi.org/10.54499/UID/PRR/04423/2025>), e LA/P/0101/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0101/2020>), e Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do projeto AQUATIDE (COMPETE2030-FEDER-00825600). Os autores M.J.A. e I.B.O. também agradecem ao Programa de Estímulo ao Emprego Científico da FCT (doi: 10.54499/2023.06491.CEECIND/CP2848/CT0005 e doi: 10.54499/CEEICIND/01368/2018/CP1574/CT0005, respectivamente).

Bibliografia

1. Subasinghe, W. R. M., & Ratnayake, R. M. S. (2022). General review of titanium ores in exploitation: present status and forecast. *Comunicações Geológicas*, 109(1), 21–31. LNEG 7th Conference on Geochemistry, Lisbon, Portugal.
2. Gopinath, K. P., Madhav, N. V., et al. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 270, 110906. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>
3. European Commission. (2025). Request for a scientific opinion on the safety of titanium dioxide (TiO₂) (nano and non-nano) in cosmetic products. SCCS Mandate approved September 14, 2025.
4. Fonseca, E., Vázquez, M., Rodríguez-Lorenzo, L., et al. (2023). Getting fat and stressed: Effects of dietary intake of titanium dioxide nanoparticles in the liver of turbot (*Scophthalmus maximus*). *Journal of Hazardous Materials*, 458. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131915>
5. Araújo, M. J., Vázquez, M., Rodríguez-Lorenzo, L., et al. (2024). Diving into the metabolic interactions of titanium dioxide nanoparticles in *Sparus aurata* and *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Pollution*, 360. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124665>
6. Dedman, C. J., et al. (2021). Environmentally relevant concentrations of titanium dioxide nanoparticles (nTiO₂): Risk evaluation and exposure assessment in marine and freshwater environments. *Environmental Science: Nano*, 8, 1529–1540. <https://doi.org/10.1039/D0EN00883D>
7. Zheng, R., et al. (2025). Distribution and source of titanium dioxide nanoparticles in seawater and sediment from Jiaozhou Bay. *Journal of Hazardous Materials*, 483, 136576.