

Avaliação do Impacto Ambiental Gerado por Resíduos Provenientes da Indústria Mineral: Foco em Nanopartículas

Environmental Impact Caused by Waste from Mineral Industry: Focus on Nanoparticles

Cristina Lúcia Silveira Sisinno
Bolsista PCI, Bióloga, D.Sc.

Cláudia Duarte da Cunha
Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

Resumo

Com a escassez de fertilizantes para a agricultura, diferentes materiais têm sido estudados como fontes alternativas, como pós de rocha, compostos orgânicos de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e lodos de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Entretanto, além da possível presença de substâncias tóxicas, estes materiais podem conter nanopartículas (NPs), e são escassos os estudos sobre os impactos na microbiota do solo, na cadeia alimentar e no homem, que precisam ser avaliados para que seu reaproveitamento dentro de um novo ciclo produtivo não cause possíveis efeitos adversos. O objetivo deste trabalho é avaliar os potenciais impactos destes materiais contendo NPs metálicas no ambiente com o auxílio de análises físicas, químicas e microbiológicas, e ensaios de toxicidade e agrônômicos. A preparação e caracterização mineralógica das primeiras amostras de pós de rocha foram realizadas, as NPs nestas amostras estão sendo analisadas e a partir dos resultados os ensaios biológicos serão desenvolvidos.

Palavras-chave: resíduos; setor mineral; impacto ambiental; agricultura; nanopartículas metálicas.

Abstract

With the scarcity of fertilizers for agriculture, different materials have been studied as alternative sources, such as rock powders, organic compost of Urban Solid Waste (USW) and sludge of Wastewater Treatment Plant (WWTP). However, in addition to the presence of toxic substances, these materials may contain nanoparticles (NPs), and there are few studies related to the impacts on the soil microbiota, food chain and humans, which need to be evaluated so that their reuse within a new production cycle does not cause possible adverse effects. The aim of this work is to evaluate the potential impacts of these materials containing metallic NPs on the environment with the application of physical, chemical and microbiological analysis, and toxicity and agronomic tests. The preparation and mineralogical characterization of the first rock powder samples were carried out, the NPs in these samples are being examined and based on the results the biological tests will be developed.

Keywords: waste; mineral sector; environmental impact; agriculture; metallic nanoparticles.

1. Introdução

Devido à escassez de fertilizantes para a agricultura observada nos últimos anos, vários materiais têm sido estudados como fontes alternativas. Alguns destes materiais são os resíduos chamados de pós de rocha, além de compostos orgânicos de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e os lodos de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), que estão sendo aplicados como, por exemplo, remineralizadores (pós de rocha) e fertilizantes no solo (compostos orgânicos e lodos), ou comercializados como material secundário para uso direto na agricultura ou como matéria-prima para a fabricação de produtos abrangidos pelo Decreto nº 4954/2004 (BRASIL, 2014).

O pó de rocha é um resíduo oriundo do processo de britagem, exploração mineral em pedreiras e corte de rochas (BRITO et al., 2019). A promulgação da Lei nº 12.890 de 10/12/13 que incluiu os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura (BRASIL, 2013) possibilitou e ampliou a comercialização do pó de rocha. Vários estudos têm demonstrado a eficiência do pó de rocha nas lavouras, que está diretamente correlacionada com sua composição química e mineralógica, presença de microrganismos solubilizadores, espécies de plantas cultivadas, atividade da rizosfera e o tipo de solo (SEIDEL; CEQUINATTO e RIBEIRO, 2022). Entretanto, poucos estudos têm sido realizados com relação ao seu impacto no ambiente, uma vez que este é considerado um produto de origem natural e observa-se uma condição similar com relação a outros materiais também utilizados na agricultura, como compostos orgânicos de RSU e lodos de ETE.

De acordo com Instruções Normativas (IN) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) substâncias potencialmente tóxicas (como As, Cd, Pb, etc.) precisam ser controladas nestes materiais (BRASIL, 2006; 2016) entretanto, além destas substâncias, nanopartículas (NPs) também podem estar presentes na composição destes insumos (PART et al., 2015a, 2015b).

Os nanomateriais (NMs) possuem pelo menos uma dimensão na faixa entre 01 nanômetro (nm) a 100 (nm) e exibem novas propriedades e características diferentes dos materiais em escala *bulk* (fora da nanoescala) – como tamanho, forma, área de superfície específica, etc. – que podem influenciar em sua toxicidade. Os NMs apresentam escala nano em uma dimensão (p. ex. nanoplacas), duas dimensões (p. ex. nanofibras), ou três dimensões (p. ex. nanopartículas) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2022).

As NPs podem ser encontradas na natureza ou serem sintetizadas pelo homem (manufaturadas ou engenheiradas) e muitas de base metálica, óxido metálicas e inorgânicas são usadas atualmente em grande escala em muitos produtos que estão sendo lançados no ambiente sem que ainda não se saibam todos os impactos relacionados ao seu comportamento diferencial. Estas podem ser encontradas em eletrônicos, cimento, tintas, cosméticos, vestuário, produtos para saúde e higiene pessoal, embalagens, alimentos, etc. e estar na forma elementar (p. ex. Ag, Au) ou como compostos (TiO₂, ZnO, CuO, CeO₂, SiO₂, CaCO₃, etc.) (PART et al., 2018). As NPs presentes em produtos lançados nos efluentes podem se concentrar nos lodos de ETE (PART et al., 2015a), enquanto as contidas em produtos descartados como RSU misturados à matéria orgânica não segregada previamente podem contaminá-la e, conseqüentemente, estarem nos compostos orgânicos produzidos a partir dela (PART et al., 2015b).

Com relação aos pós de rocha, um dos problemas encontrados para seu uso como fertilizante é fornecer os nutrientes nas quantidades e no tempo adequado para cada cultura e uma solução utilizada por alguns produtores tem sido usar doses relativamente altas e com granulometria bem fina para compensar as baixas concentração e solubilidade dos minerais (SEIDEL; CEQUINATTO e RIBEIRO, 2022). Entretanto, essa prática pode ocasionar problemas, como: o acúmulo de substâncias potencialmente tóxicas no solo; o aumento da solubilidade pode acarretar no aumento da possível percolação de componentes tóxicos para as águas subterrâneas e o carreamento para as águas superficiais; o aumento da solubilidade implica no aumento da biodisponibilidade de componentes tóxicos para a microbiota; e a aplicação do pó de rocha com granulometria cada vez mais fina poderá favorecer que muitos elementos sejam encontrados no solo na forma de NPs ao longo do tempo ou mesmo durante sua aplicação – conforme evidenciado por Dalmoro et al. (2016). Esta questão constitui-se, inclusive, em um problema de saúde ocupacional devido à exposição das partículas em suspensão no ar (ultrafinas), tanto na etapa da aplicação dos pós como durante a extração das rochas.

Desse modo, estudos adicionais devem ser desenvolvidos para a avaliação do impacto no ambiente destes materiais que podem conter NPs, incluindo possíveis efeitos adversos ao longo da cadeia alimentar (importante no caso de sua utilização em atividades agrícolas), e principalmente em longo prazo.

2. Objetivos

Realizar um estudo integrado de diferentes matrizes ambientais afetadas por nanopartículas de base metálica presentes em materiais oriundos do setor de mineração e outros materiais aplicados na agricultura, adquirindo conhecimento para identificar possíveis impactos destes materiais no ambiente.

3. Material e Métodos

Para acompanhamento dos registros de materiais secundários e produtos fertilizantes emitidos pelo MAPA foram verificados os dados disponibilizados nos seguintes endereços: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/fiscalizacao-e-qualidade> e <https://indicadores.agricultura.gov.br/fertilizantes/index.htm>.

As primeiras amostras analisadas neste projeto são de pós de rocha, que podem ser utilizados na agricultura. Cinco amostras, sendo duas de resíduos de ardósia (originadas dos estados de MG e SC) e três de rochas provenientes de mineradoras do Estado do RJ, foram recebidas e acondicionadas na Usina Piloto do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/RJ). As amostras foram denominadas como MG, SC, TA, GE e IT, sendo que as quatro primeiras foram recebidas em tamanho de brita e pedrisco, sendo necessário o seu preparo para atingir a fração pó. Para a amostra IT não houve necessidade de processamento para redução da granulometria. O objetivo do preparo foi a adequação da granulometria para enquadramento do material como pó para uso na agricultura como remineralizador, segundo o Anexo I (Especificações de Natureza Física) da IN Nº 5 do MAPA de 10 de março de 2016 (Tabela 1).

Tabela 1. Especificações de natureza física dos remineralizadores de acordo com a IN Nº 5 do MAPA para pós.

| Especificação de natureza física | Garantia granulométrica | |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| | Peneira | Partículas passantes (peso/peso) |
| Pó | 2,0 mm (ABNT nº 10) | 100% |
| | 0,84 mm (ABNT nº 20) | 70% mínimo |
| | 0,3 mm (ABNT nº 50) | 50% mínimo |

Fonte: Adaptação de MAPA (2016).

O preparo das amostras envolveu as etapas de: britagem (britador de mandíbula), moagem (moinho de rolo ou de disco), homogeneização em pilha cônica e longitudinal, quarteamento e classificação granulométrica para verificação do atendimento à faixa de pó especificada na IN Nº 5.

Nos laboratórios do CETEM do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) da Coordenação de Análise Mineral (COAMI) foram realizadas análises da caracterização mineralógica e composição química das amostras finais de pós de rocha por meio das técnicas de Difractometria de Raio X (DRX) e Fluorescência de Raio X (FRX).

Estas amostras foram encaminhadas para os laboratórios do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) em Xerém – RJ para as análises de tamanho de partículas, distribuição do tamanho das partículas e presença de elementos potencialmente tóxicos.

As próximas amostras estudadas serão compostos orgânicos de RSU e lodos de ETE. Para o estudo das principais NPs engenheiradas que podem ser encontradas nos compostos orgânicos foi realizado um levantamento bibliográfico, busca de informações técnicas encontradas na *Internet* e em três bancos de dados internacionais *on line* de produtos de consumo de uma das principais fontes de NPs engenheiradas nos RSU, que são os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE). Com base nos dados levantados foi observada a predominância de nanoAg, além de outras NPs como Ni e Cu e nanocompostos de SiO₂ e TiO₂ (SISINNO, RIZZO e CUNHA, 2023).

Nas amostras onde forem identificadas NPs metálicas serão realizadas análises microbiológicas e ensaios de toxicidade e agrônômicos para avaliação do impacto na comunidade microbiana do solo.

4. Resultados e Discussão

Com base no acompanhamento dos materiais secundários autorizados pelo MAPA para serem comercializados para uso direto na agricultura ou como matéria-prima para a fabricação de produtos abrangidos pelo Decreto nº 4954/2004, pode-se destacar que de abril de 2018 até outubro de 2023 (última atualização em 30/10/2023) foram registrados:

- Pó de brita de basalto; pó de brita de micaxisto; pó de rocha de basalto; pó de brita de biotita gnaiss Diorítico; pó de brita fino lavado de mica xisto; e pó de brita de secundário de gnaiss;
- Lodo de esgoto caledado e outros denominados como: lodo biológico; de ETE; físico-químico; e fluido;
- Composto de lixo urbano.

- A análise dos dados disponibilizados pelo MAPA sobre fertilizantes mostra que de abril de 2018 a outubro de 2023 foram registrados:
- Remineralizadores constituídos das seguintes matérias-primas: rochas silicáticas; carbonato de cálcio e magnésio; micaxisto; basalto; pó de brita de basalto; basalto, rocha calcárea, rochas silicáticas; fonolito; fonolito, serpentito; varvito (Grupo Itararé); gnaiss granítico; e biotita; além de casos onde a matéria-prima não foi descrita;
- Lodos orgânicos de ETE e também com as denominações de: lodo biológico; de ETE; de esgoto; físico-químico; e fluido;
- Compostos orgânicos.

Com relação às cinco amostras de pós de rocha estudadas, de acordo com as análises de DRX as composições mineralógicas apresentadas são as seguintes:

- Amostras MG e SC: quartzo, caulinita, clorita, albita e muscovita;
- Amostras GE e IT: quartzo, biotita, ortoclásio, albita, caulinita, hornblenda;
- Amostra TA: feldspato (microclina, albita), biotita, hornblenda e pirita.

Nos resultados de FRX das cinco amostras foi evidenciado que os teores de K_2O estavam de acordo com a IN Nº 5/2016 ($\geq 1\%$) para enquadramento do material como remineralizador e os maiores percentuais (%/peso) de óxidos encontrados foram de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , descritos abaixo:

- Amostras MG e SC: SiO_2 (59,1% e 65,3%); Al_2O_3 (16,4% e 14,0%) e Fe_2O_3 (7,5% e 5,6%);
- Amostras GE, IT e TA: SiO_2 (56,1%; 67,6% e 58,7%); Al_2O_3 (14,3%; 14,6% e 18,9%) e Fe_2O_3 (8,4%; 4,4% e 3,7%).

As análises de tamanho de partículas, distribuição do tamanho das partículas e presença de elementos potencialmente tóxicos das cinco amostras de pós de rocha ainda estão sendo realizadas no INMETRO. A partir destes resultados os ensaios biológicos serão desenvolvidos.

5. Conclusão

De acordo com os dados disponibilizados pelo MAPA e acompanhados até outubro de 2023 nota-se que materiais como resíduos de rochas do setor mineral têm sido autorizados para serem comercializados como materiais secundários para uso direto na agricultura ou como matéria-prima para a fabricação de produtos destinados à agricultura, além de estarem sendo registrados, principalmente, como remineralizadores. Outros materiais como compostos orgânicos de RSU e lodos de ETE também têm sido registrados como fertilizantes para serem utilizados na agricultura.

Entretanto, apesar dos possíveis benefícios do aproveitamento destes materiais, eles podem conter NPs e estudos adicionais são necessários para que seus efeitos adversos sejam melhor conhecidos para prevenir possíveis impactos no ambiente, principalmente em longo prazo.

Uma vez que os resultados das análises de NPs nas cinco amostras de pós de rocha ainda estão em desenvolvimento, as análises microbiológicas, e os ensaios de toxicidade e agrônômicos ainda não foram realizados.

Espera-se que os resultados deste estudo possam contribuir para a produção de conhecimento dos possíveis impactos de NPs metálicas, principalmente no solo, de materiais que estão sendo utilizados na agricultura.

6. Agradecimentos

Cristina Sisino agradece ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo fomento da bolsa PCI-DA do MCTI no CETEM; a Luciano Borges e Fábio Gonçalves do Labiotec (CETEM) pela preparação das amostras; a Luiz Carlos Bertolino, Ernesto Licursi e equipe pelas análises realizada no SCT (CETEM); e a Leonardo Boldrini e Celso Sant'Anna pelas análises de NPs em execução no INMETRO.

7. Referências Bibliográficas

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

BRASIL. Decreto nº 8.384 de 29 de dezembro de 2014. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 252, p. 24, 30 dez. 2014. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/decreto/D8384.htm. Acesso em: 24 out. 2023.

BRASIL. Lei nº 12.890 de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 240, p. 1, 11 dez. 2013. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2013/lei/l12890.htm. Acesso em: 24 out. 2023.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa MAPA SDA nº 27 de 05 de junho de 2006** (Alterada pela IN SDA Nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016). Dispõe sobre a importação ou comercialização, para produção, de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2023.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa MAPA nº 5 de 10 de março de 2016**. Ficam estabelecidas as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-5-de-10-3-16-remineralizadores-e-substratos-para-plantas.pdf/view>. Acesso em: 10 nov. 2023.

BRITO, R.S.D.; BATISTA, J.F.; MOREIRA, J.G.V.; MORAES, K.N.O.; SILVA, S.O. Rochagem na agricultura: importância e vantagens para adubação suplementar. **South American Journal of Basic Education, Technical and Technological**, v.6, p.528-540, 2019. Disponível em: <https://periodicos.ufac.br/index.php/SAJEBTT/article/view/2331>. Acesso em: 03 out. 2023.

CUNHA; G.O.M.; ALMEIDA, J.A. Agronomic potential of four rock powders, pure or mixed, as soil remineralizers. **Research, Society and Development**, v.10, e169101724828, p.1-19, 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/24828>. Acesso em: 03 out. 2023.

DALMORO, A.C.; RAMOS, C.G.; QUEROL, X.; KAUTZMANN, R.M.; OLIVEIRA, M.L.S.; TAFFAREL, S.R., MORENO, T.; SILVA, L.F.O. Nanoparticulate mineral matter from basalt dust wastes. **Chemosphere**, v.144, p. 2013-2017. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653515302411>. Acesso em: 03 out. 2023.

PART, F.; GRESSLER, S.; HUBER-HUMER, M.; GAZSÓ, A. **Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of the use phase – Part I: Wastewater and sewage sludge**. Nano Trust Dossier, n. 043e, February 2015a. Disponível em: <https://epub.oeaw.ac.at/0xc1aa5576%200x00326c57.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2023.

PART, F.; GRESSLER, S.; HUBER-HUMER, M.; GAZSÓ, A. **Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of the use phase – Part II: Waste recycling and disposal**. Nano Trust Dossier, n. 044e, April 2015b. Disponível em: <https://epub.oeaw.ac.at/0xc1aa5576%200x00326c59.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2023.

PART, F.; BERGE, N.; BARAN, P.; STRINGFELLOW, A.; SUN, W.; BARTELT-HUNT, S. MITRANO, D.; LI, L.; HENNEBERT, P.; QUICKER, P.; BOLYARD, S.C.; HUBER-HUMER, M. A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. **Waste Management**, v.75, p.427-449, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X18300783>. Acesso em: 03 out. 2023.

SEIDEL, E.P.; CEQUINATTO, P.; RIBEIRO, L.L.O. Características agronômicas de tremoço branco e teores de fósforo após a aplicação de pó de rocha de basalto associado com plantas de cobertura e microrganismos. **Research, Society and Development**, v.11, e38111326366, p.1-10, 2022. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/download/26366/23350/312728>. Acesso em: 03 out. 2023.

SISINNO, C.L.S.; RIZZO, A.C.L.; CUNHA, C.D. Nanomateriais em resíduos de equipamentos eletroeletrônicos: Impactos à saúde e ao ambiente. *In*: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS, 6., 2023, Rio de Janeiro. **Anais do...**Rio de Janeiro:CETEM, 2023. p.162-173.