

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 os chamados pós de rocha. Entretanto, além da possível presença de substâncias tóxicas, estes materiais podem conter nanopartículas (NPs) naturalmente presentes nas rochas, e são escassos os estudos sobre seus impactos no ambiente. O objetivo deste trabalho é avaliar os potenciais impactos no ambiente de alguns pós de rocha passíveis de conter NPs, com o auxílio de análises físicas, químicas e biológicas. Nesta etapa do trabalho foram avaliadas diferentes condições de preparo para identificação da presença de NPs nas amostras e iniciados ensaios de ecotoxicidade crônica com organismos terrestres nas amostras brutas, não apenas com frações nanométricas. Os resultados mostraram que todas as amostras possuem partículas na escala submicrométrica e que o melhor preparo que permitiu a identificação de NPs por Espalhamento Dinâmico de Luz incluiu as etapas de decantação, adição de um surfactante natural, sonicação e filtração das amostras. Entretanto, pela visualização por Microscopia Eletrônica de Varredura as amostras apresentaram partículas aglomeradas, não sendo possível identificá-las na escala nanométrica. Ajustes na metodologia estudada serão propostos em etapas subsequentes deste estudo.

Palavras-chave: Pós de rocha; Nanopartículas; Preparo de amostras; Ensaio ecotoxicológicos.

Abstract

Amidst the ongoing scarcity of agricultural fertilizers, various alternative materials, such as rock powders, have garnered attention as potential substitutes. While rock powders offer promise, they may also pose environmental concerns due to the presence of nanoparticles (NPs) naturally occurring in rocks, as well as other potentially toxic substances. Research on their environmental impacts, particularly concerning these NPs, remains limited. This study aims to assess the potential environmental impacts of select rock powders containing NPs, utilizing comprehensive physical, chemical, and biological analyses. In this phase, different sample preparation protocols were tested to detect NPs effectively, and chronic ecotoxicity tests were initiated with terrestrial organisms using raw samples, rather than solely nanometric fractions. Results revealed that all samples contained particles at the

submicron scale. The most effective sample preparation method for NP identification by Dynamic Light Scattering involved decantation, the addition of a natural surfactant, sonication, and sample filtration. However, Scanning Electron Microscopy imaging showed particle agglomeration, preventing identification at the nanometric scale. Methodological refinements will be proposed in future stages of this study.

Key words: Rock powder; Nanoparticles; Sample preparation; Ecotoxicological tests.

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, que estão sendo aplicados como, por exemplo, remineralizadores 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. Porém, deve-se destacar que muitos outros elementos químicos podem estar presentes, uma vez que estes produtos são originados de diferentes tipos de rochas (VITÓ et al., 2020) e durante sua aplicação além dos elementos usados como nutrientes, outros também estarão presentes e podem apresentar ecotoxicidade (NIVA et al., 2021; OLIVEIRA-FILHO et al., 2022).

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 de insumos usados na agricultura (PART et al., 2015a, 2015b).

As NPs possuem as três dimensões na escala manométrica [entre 1 nanômetro (nm) a 100 (nm)] (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2022) e podem ser encontradas na natureza ou serem sintetizadas pelo homem (manufaturadas ou engenheiradas). Muitas delas, 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 se saibam todos os impactos relacionados ao seu comportamento diferencial. Estas podem ser encontradas na forma elementar (p. ex. Ag, Au) ou como compostos (p. ex. TiO₂, ZnO, CuO, SiO₂, CaCO₃) (PART et al., 2018).

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 Dalmora et al. (2016a, 2016b) –, e destacado por Ramos et al. (2021). 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

As amostras analisadas são de pós de rocha que podem ser utilizados na agricultura e que foram preparados na Usina Piloto do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/RJ) para atendimento à faixa de pó especificada na IN N^o 5 (BRASIL, 2016) por britagem (britador de mandíbula), moagem (moinho de rolo ou de disco), homogeneização em pilha cônica e longitudinal, quarteamento e classificação granulométrica. Estas amostras são provenientes de mineradoras dos Estados de Minas Gerais (MG), Santa Catarina (SC) e Rio de Janeiro (IT, TA e GE).

O preparo das amostras para a identificação das NPs e determinação do tamanho das partículas por DLS (*Dynamic Light Scattering*, Espalhamento Dinâmico de Luz) foram realizados nos laboratórios do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF – RJ). A produção das imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – equipamento TESCAN CLARA FEG BrightBeam™ electron column – foi realizada no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO – Campus Xerém – RJ). Uma vez que não foi identificada uma metodologia padronizada para o preparo deste tipo de amostra para permitir uma melhor visualização das NPs, os especialistas envolvidos neste estudo estão sugerindo uma proposta. O tratamento inicial aplicado às cinco amostras foi realizado no Laboratório de Materiais Magnéticos Multifuncionais do CBPF e consistiu na preparação de uma solução de 5 mg/mL das amostras e a adição de uma solução de um

surfactante natural à base de óleo de coco (5 mg/mL). Esta mistura foi agitada manualmente e permaneceu em repouso para decantação por 15 minutos. Posteriormente as amostras foram sonicadas em um processador ultrassônico (Hielscher UP200S) durante 1 minuto (Amplitude 70%; Cycle 1; ponteira 6TipH3, 3 mm). As amostras SC, IT e TA foram escolhidas para a continuidade do aprimoramento da metodologia de preparo, com sua filtração em membrana de poro de 0,8 μm ; 0,45 μm e 0,22 μm (Chromofilxtra) e posteriormente a análise do tamanho das partículas com o equipamento Zetasizer Nano Series Nano ZS Malvern.

No decorrer do desenvolvimento das análises, foram escolhidas as amostras SC, MG e GE para serem realizados os ensaios ecotoxicológicos crônicos com enquitreídeos (*Enchytraeus crypticus*) e colêmbolos (*Folsomia candida*), de acordo com as metodologias descritas, respectivamente, na ABNT NBR ISO 16387:2012 e ABNT NBR ISO 11267:2019 no laboratório do Núcleo de Ecologia e Ecotoxicologia do Solo da Universidade Federal de Santa Catarina (Campus de Curitibanos). Nesta etapa estão sendo realizados os ensaios nas amostras brutas (contendo não apenas a fração nanométrica) para produção de dados gerais sobre a possível ecotoxicidade de pós de rocha.

4. Resultados e Discussão

Os resultados iniciais do tamanho das partículas por meio da técnica de DLS mostraram uma população na escala submicrométrica (<1000 nm) nas amostras SC, IT e TA em todas as condições e na escala nanométrica em algumas condições, principalmente relacionadas à filtração na membrana de menor porosidade (0,22 μm).

A amostra SC (com surfactante, não sonicada, filtrada em 0,8 μm), onde foram identificadas populações na escala nanométrica (Figura 1) por DLS foi enviada para o INMETRO, entretanto, na visualização por MEV foram identificadas apenas partículas aglomeradas. A Figura 2 mostra a foto da amostra SC com surfactante, não sonicada, filtrada em 0,8 μm . As próximas análises a serem realizadas pelo INMETRO serão das amostras SC com surfactante (sonicada e não sonicada), filtradas em membrana de 0,45 μm e 0,22 μm . Estes resultados ainda estão sendo produzidos e a partir deles poderão ser discutidas e propostas modificações na metodologia de preparo, para serem adotadas nas outras amostras.

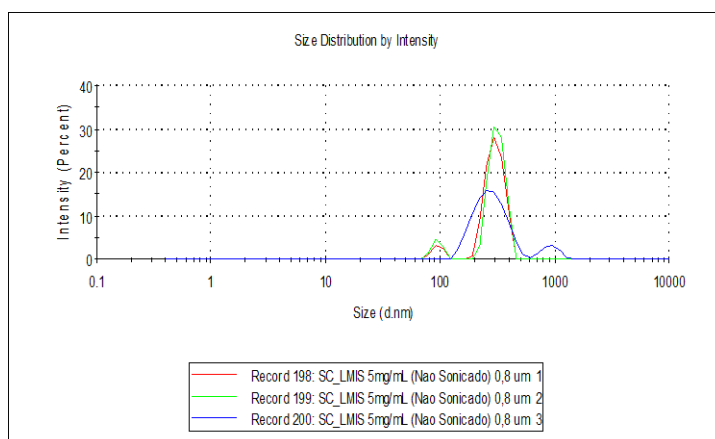


Figura 1. Resultado da amostra SC com surfactante, não sonicada, filtrada em 0,8 μm (DLS).

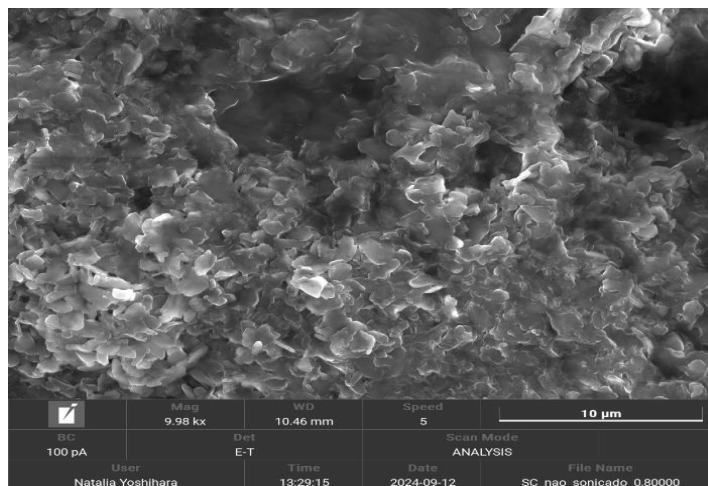


Figura 2. Foto da amostra SC com surfactante, não sonicada, filtrada em 0,8 µm (MEV).

Os ensaios ecotoxicológicos com colêmbolos e enquitreídeos ainda estão sendo desenvolvidos (Figura 3).



Figura 3. Ensaio ecotoxicológicos em desenvolvimento.

5. Conclusão

Os resultados mostram que o melhor preparo que permitiu a identificação de NPs por DLS incluiu as etapas de decantação, adição de um surfactante natural, sonicação e filtração das amostras.

Entretanto, não foi possível a visualização de NPs por MEV nas primeiras amostras analisadas pelo INMETRO (SC, nas condições testadas), uma vez que as imagens mostraram partículas fora da nanoescala (submicrométricas), aglomeradas. Análises por MEV serão realizadas nas amostras SC com surfactante, sonicada e não sonicada, filtradas em membrana de 0,45 µm e 0,22 µm para possíveis ajustes na metodologia de preparo e prosseguimento na aplicação destas modificações para o preparo das outras amostras.

Espera-se que os resultados deste estudo possam contribuir para a produção de conhecimento sobre a possível ecotoxicidade dos pós de rocha e de uma metodologia de extração de partículas na escala submicrométrica/nanométrica, que possa ser usada tanto para facilitar a visualização de NPs neste tipo de amostra por MEV como para orientar a realização de futuros ensaios de ecotoxicidade de NPs.

6. Agradecimentos

Cristina Sisinno agradece ao CETEM, ao CNPq pela bolsa PCI-DA do MCTI; ao pessoal do LABIOTEC e SCT (CETEM); aos pesquisadores da MAGTECH Brasil no apoio ao preparo das amostras; aos pesquisadores do CBPF pelo apoio no preparo das amostras e uso de equipamentos; aos pesquisadores do INMETRO pelas análises por MEV; aos pesquisadores e alunos da UFSC (Núcleo de Ecologia e Ecotoxicologia do Solo) pela realização dos ensaios ecotoxicológicos.

7. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/TR 11267**: Qualidade do solo – Inibição da reprodução de Collembola (*Folsomia candida*) por poluentes do solo. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/TR 16387**: Qualidade do solo – Efeitos de poluentes em Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp.) – Determinação de efeitos sobre reprodução e sobrevivência. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

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.

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.

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.

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.

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 complementar. **South American Journal of Basic Education, Technical and Technological**, v.6, p.528-540, 2019.

DALMORA, A. C.; RAMOS, C.G.; OLIVEIRA, M.L.S.; TEIXEIRA, E.C.; KAUTZMANN, R.M.; TAFFAREL, S.R.; BRUM, I.A.S.; SILVA, L.F.O. Chemical characterization, nano-particle mineralogy and particle size distribution of basalt dust wastes. **Science of the Total Environment**, v.539, p. 560-565, 2016a.

DALMORA, 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, 2016b.

NIVA, C.C.; SEGAT, J.C.; BARETTA, D.; BARETTA, C.R.D.M.; OLIVEIRA, M.I.L.; FIALHO, A.R.; MARCHI, G.; MARTINS, E.S. Ecotoxicological assessment of silicate rock fertilizers using soil invertebrates. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.56, e01454, 2021.

OLIVEIRA-FILHO, E.C.; MUNIZ, D.H.F.; RESENDE, A.V.; MARTINS, E.S. Solubility, toxicity, and accumulation of metals from biotite schist rock in Danio rerio fish. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.57, e01342, 2022.

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.

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.

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.

RAMOS, C.G.; OLIVEIRA, M.L.S.; PENA, M.F.; CANTILLO, A.M.; AYARZA, L.P.L.; KORCHAGIN, J.; BORTOLUZZI, E.C. Nanoparticles generated during volcanic rock exploitation: an overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, 106441, 2021.

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.

VITÓ, C.V.G.; VIEIRA, H.G.; FERRAREZ, A.H.; ALMEIRA, C.M.S.; SILVA, F.L.F.; MATOS, W.O.; SOUZA, M.O. Inorganic content of rock dust waste from northwest of Rio de Janeiro, Brazil: do environmental risks incur from its use as natural fertilizer? **Environmental Monitoring Assessment**, v.192: 380, p.1-9, 2020.