

# **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**

Diferentes materiais têm sido estudados como fontes alternativas de fertilizantes para a agricultura, 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 foi avaliar os potenciais impactos no ambiente de alguns pós de rocha passíveis de serem usados na agricultura, originados de mineradoras dos estados de SC, MG e RJ (IT, TA e GE) com o auxílio de análises físicas, químicas e biológicas. O melhor preparo que permitiu a identificação de NPs por DLS incluiu as etapas de decantação, adição de um surfactante natural, sonicação e filtração, sendo que os resultados indicaram a presença de partículas na escala submicrométrica em todas as amostras, e nas amostras SC, IT e TA na escala nanométrica, sendo visualizadas por MEV na amostra SC. Ensaios ecotoxicológicos crônicos com enquitreídeos e colêmbolos foram realizados segundo as normas ABNT NBR ISO 16387:2024 e ABNT NBR ISO 11267:2019 com as amostras brutas MG e GE. Os resultados dos ensaios de ecotoxicidade indicaram toxicidade crônica para colêmbolos, mas para os enquitreídeos não foram observados efeitos adversos. Estes resultados mostram a presença de nanopartículas naturais nas amostras, a importância da adoção de indicadores biológicos com múltiplas espécies para segurança na aplicação de produtos na agricultura e a necessidade de não serem ultrapassadas as taxas de aplicação para a segurança da comunidade biológica passível de ser afetada.

Palavras-chave: Pós de rocha; Nanopartículas; Resíduos; Setor mineral; Ensaios ecotoxicológicos.

### **Abstract**

Various materials have been studied as alternative sources of fertilizers for agriculture, such as so-called rock powders. However, in addition to the potential presence of toxic substances, these materials may also contain nanoparticles (NPs) naturally found in rocks, and research on their environmental impacts remains limited. The aim of this study was to assess the potential environmental impacts of certain rock powders, sourced from mining companies in the states of SC, MG, and RJ (IT, TA, and GE), using physical, chemical, and biological analyses. The optimal preparation method for identifying NPs via DLS included stages of decantation, addition of a natural

surfactant, sonication, and filtration. Results showed a submicron-scale particle population in all samples, with SC, IT, and TA samples exhibiting particles on the nanometric scale, visible through SEM in the SC sample. Chronic ecotoxicological tests with enchytraeids and springtails were conducted according to the ABNT NBR ISO 16387:2024 and ABNT NBR ISO 11267:2019 standards using the MG and GE raw samples. The results indicated chronic toxicity for springtails, while no adverse effects were observed in enchytraeids. These findings highlight the presence of natural nanoparticles in the samples, the importance of using biological indicators with multiple species for ensuring the safety of agricultural applications, and the necessity of not exceeding recommended application rates to protect the biological community that may be impacted.

Key words: Rock powders; Nanoparticles; Waste; Mineral sector; Ecotoxicological tests

## 1. Introdução

Devido ao aumento da demanda por fertilizantes para a agricultura observada nos últimos anos, vários materiais têm sido estudados como fontes alternativas, como os chamados 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 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 sua eficiência 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. Vários elementos químicos podem estar presentes nestes materiais, uma vez que estes são originados de diferentes tipos de rochas 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). Estudos com organismos do solo (minhocas, colêmbolos e enquitreídeos) realizados por Niva et al. (2021) demonstraram que pós de rocha (biotita xisto e fonolito) afetaram negativamente os organismos do solo e em colêmbolos e enquitreídeos os efeitos adversos foram verificados em concentrações de 10% ou com o uso de pós de rocha puros (100%).

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 materiais e, segundo Ramos et al. (2021), NPs originadas de minerais de argila (aluminossilicatos cristalinos), silicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos de

cálcio e magnésio podem ser encontradas nos pós de rocha e, inclusive, servir como agentes carreadores de metais para compartimentos ambientais.

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. TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>) (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 concentrações 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).

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 granulométrica de pó especificada na IN Nº 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) foi realizado nos laboratórios do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF – RJ). A produção das imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO – Campus Xerém – RJ) e no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF – 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 suspensão 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.

As amostras MG e GE foram escolhidas 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 16387:2024 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).

Os ensaios foram realizados inicialmente nas amostras brutas (contendo não apenas a fração nanométrica) para produção de dados gerais sobre a possível ecotoxicidade de pós de rocha. Uma série de concentrações (diluições) foi preparada adicionando-se quantidades determinadas das amostras ao solo-controle (SAT – Solo Artificial Tropical), perfazendo uma faixa de 0% (apenas SAT); 0,1%; 1%; 10% e 100% (apenas a amostra pura). Foram utilizados dez colêmbolos juvenis com idade entre 10-12 dias e dez enquitreídeos clitelados. Os organismos foram expostos a 30 g de solo em recipientes plásticos, mantidos em estufa a 20 ± 2 °C, com fotoperíodo de 16:8 h (claro:escuro) por 28 dias, sendo realizadas 05 replicatas por tratamento.

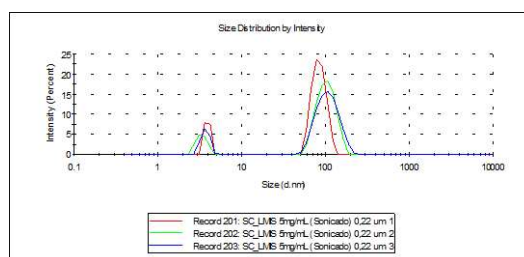
A contagem dos colêmbolos após registro fotográfico foi realizada com o *software* Image J. (com a adição de água e tinta de carimbo em cada replicata).

Os enquitreídeos foram extraídos por saturação do solo com álcool 70%, corados com rosa de Bengala e contabilizados com auxílio de um estereomicroscópio (60 x). O tratamento estatístico foi realizado com o

software R, e posteriormente os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) de uma via, seguida do teste de Dunnett.

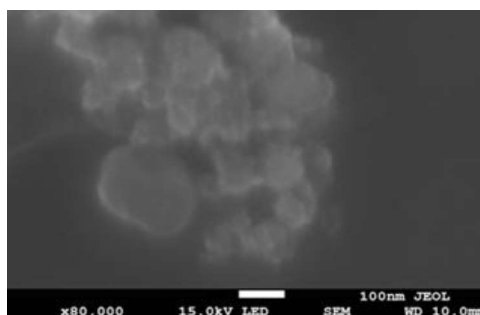
#### 4. Resultados e Discussão

Os resultados iniciais do tamanho das partículas por meio da técnica de DLS mostraram partículas 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 como, por exemplo, na SC (com surfactante, sonicada,, filtrada em 0,22  $\mu\text{m}$  (**Figura 1**).



**Figura 1.** Resultado de DLS da amostra SC com surfactante, sonicada, filtrada em 0,22  $\mu\text{m}$ .

A amostra SC (com surfactante, sonicada, filtrada em 0,80  $\mu\text{m}$ ) foi analisada por MEV e foram evidenciadas partículas na escala nanométrica (**Figura 2**).



**Figura 2.** Resultado da amostra SC com surfactante, sonicada, filtrada em 0,8  $\mu\text{m}$  (MEV).

Com relação ao ensaio com colêmbolos, para os pós de rocha MG e GE a concentração de 100% reduziu drasticamente o número de juvenis produzidos, evidenciando que apenas as amostras puras apresentaram efeitos adversos. Os resultados com o ensaio usando enquitreídeos, por sua vez, indicaram um aumento na reprodução com as amostras MG e GE na concentração de 100%.

O efeito adverso observado para colêmbolos pode ter sido associado à mudança na textura do substrato e no conteúdo de sais em maiores concentrações nas amostras puras (100%). A maior tolerância apresentada por *E. crypticus* pode ser associada a mecanismos fisiológicos que favorecem sua adaptação a exposição de sais e, deste modo, *E. crypticus* parece ter menor sensibilidade para as amostras avaliadas.

## 5. Conclusão

Partículas na escala submicrométrica foram identificadas por DLS nas amostras SC, IT e TA em todas as condições e na escala nanométrica em algumas condições, principalmente relacionadas à filtração e as análises por MEV realizadas na amostra SC com surfactante, sonicada, filtrada em membrana de 0,80 µm mostraram a presença de nanopartículas (< 100 nm).

Os resultados dos ensaios com colêmbolos para os pós de rocha MG e GE com as amostras brutas (considerando não apenas a fração nanométrica) na concentração de 100% evidenciaram efeitos adversos nas amostras puras, indicando toxicidade crônica. Entretanto, este efeito adverso não foi observado para *E. crypticus*.

Estes resultados mostram a presença de nanopartículas naturais em algumas das amostras estudadas, a importância da adoção de indicadores biológicos com múltiplas espécies para segurança na aplicação de produtos na agricultura e a necessidade de não serem ultrapassadas as taxas de aplicação para a segurança da comunidade biológica passível de ser afetada.

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. Entretanto, recomenda-se a continuidade dos estudos com a otimização da metodologia de visualização das NPs e a realização de ensaios ecotoxicológicos com outros organismos e apenas com a fração nanométrica encontrada nas amostras estudadas.

## 6. Agradecimentos

Cristina Sisino agradece ao CETEM, ao CNPq pela bolsa PCI-DA do MCTI; ao pessoal do LABIOTEC e SCT (CETEM); aos pesquisadores da MAGTECH Brasil; aos pesquisadores do CBPF; aos pesquisadores do INMETRO; aos pesquisadores e alunos da UFSC (Núcleo de Ecologia e Ecotoxicologia do Solo).

## 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, 2024.

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 suplementar. **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.; 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.