

Série Tecnologia Ambiental

Avaliação das Emissões de Mercúrio em Garimpos Brasileiros: Fontes de emissão e rotas de processamento

Patricia Correia de Araujo

Julia Nascimento Souza

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Avaliação das Emissões de Mercúrio em
Garimpos Brasileiros: fontes de emissão e
rotas de processamento**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário Executivo

Gustavo Zarif Frayha

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

Isabela Sbampato Batista Reis de Paula

Coordenadora-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração - COADM

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador do Núcleo Regional do Espírito Santo - CONES

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN – 978-85-8261-081-7

STA - 101

Avaliação das Emissões de Mercúrio em Garimpos Brasileiros: fontes de emissão e rotas de processamento

Patricia Correia de Araujo

Msc. em Ciências pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-UFRRJ. Técnica Química. Coordenação de Análises Minerais – COAMI/CETEM/MCTIC

Julia Nascimento Souza

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ. Bolsista Iniciação Científica. Coordenação de Processamento e Tecnologias Minerais COPTM/CETEM/MCTIC

CETEM/MCTIC

2018

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Ana Maria Silva Vieira de Sá

CRB7 3982

Catálogo na Fonte

Araujo, Patricia Correia de

Avaliação das emissões de mercúrio em garimpos brasileiros: fontes de emissão e rotas de processamento / Patrícia Correia de Araújo, Julia Nascimento Souza. — Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.

41p.: il. (Série Tecnologia Ambiental, 101)

1. Emissões atmosféricas. 2. Contaminantes químicos. 3. Impacto ambiental. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Araujo, Patricia Correia de. III. Souza, Julia Nascimento. IV. Título. V. Série.

CDD – 622.4

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	17
3 EXPERIMENTAL	18
3.1 Determinação da Concentração de Mercúrio Elementar na Fase Gasosa em Áreas de Garimpo	18
3.2 Avaliação das Perdas de Mercúrio e Metais Preciosos Durante a Decomposição Térmica de Amálgamas	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Determinação de Mecúrio Elementar na Fase Gasosa em Áreas Garimpeiras	26
4.2 Decomposição Térmica de Amálgama de Prata e Quantificação de Arraste desse Metal	29
4.3 Rota para Recuperação de Metais Preciosos	31
4.4 Análises Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	31
4.5 Análise de Solos	35
5 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

RESUMO

A utilização de mercúrio elementar (Hg^0) na mineração artesanal ouro, ou de pequena escala, é uma prática secular adotada em diversos países, incluindo o Brasil. O mercúrio forma amálgama com vários metais, e esta propriedade é essencial em garimpos, pois possibilita que o metal precioso seja extraído e liberado da ganga mineral. Todavia, este processo é de elevado impacto ambiental e à saúde humana, uma vez que as emissões de mercúrio elementar, emitidas durante a decomposição térmica do amálgama de preciosos, são extremamente tóxicas. A utilização de retortas é recomendada durante esta etapa, mas não garante plena eficiência, além de propiciar arraste de metais preciosos quando da utilização de temperaturas elevadas, à exemplo da utilizada pelos garimpeiros em utilizando maçaricos diretamente sobre o referido amálgama (*i.e.*, temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$). O mercúrio elementar gasoso possui alta persistência na atmosfera e pode ser transportado a longas distâncias sendo, assim, considerado um poluente global. A redução das emissões de mercúrio é uma ação prioritária, incentivada pela Convenção de Minamata, assinada em 2013, cujo Artigo 7/Anexo C trata, especificamente, do mercúrio oriundo da pequena mineração de ouro. Este acordo incentiva novas pesquisas e dados que atualizem o panorama atual do uso do mercúrio na pequena mineração de ouro, assim como a adoção de novas tecnologias que venham a suprimir sua utilização.

Neste contexto, o presente trabalho contribui com dados atuais sobre a utilização de mercúrio elementar na pequena mineração de ouro, através de dois estudos complementares: determinação dos teores de mercúrio elementar gasoso em

cinco áreas de garimpo no estado de Mato Grosso, e avaliação das perdas de mercúrio e metais preciosos durante a decomposição térmica de amálgamas, e rota alternativa para recuperação de ouro.

Palavras-chave

Emissões atmosféricas, contaminantes químicos, impacto ambiental, decomposição térmica.

ABSTRACT

The use of elemental mercury (Hg^0) in artisanal gold mining, or small scale gold mine, is a secular practice adopted in several countries, including Brazil. Mercury forms amalgam with several metals, and this property is essential in prospecting, because it enables the precious metal to be extracted and released from the mineral gangue. However, this process is of high environmental and human health impact, since the emissions of elemental mercury issued during the thermal decomposition of the precious metals amalgam are extremely toxic. The use of retorts is recommended during this step, but it does not guarantee full efficiency, as well as making precious metal to be dragged when using high temperatures, as those used by miners while using torches directly on the amalgam (*i.e.*, temperatures higher than 800°C). Gaseous elemental mercury has high persistence in the atmosphere and can be transported over long distances and thus considered a global pollutant. The reduction of mercury emissions is a priority action, encouraged by the Minamata Convention, signed in 2013, which Article 7/Annex C deals specifically with mercury from small gold mining. This agreement encourages further research and data to update the current scenario of the use of mercury in small gold mining, as well as the adoption of new technologies to suppress its use.

In this context, the present work contributes with current data on the use of elemental mercury in small gold mining, through two complementary studies: determination of gaseous elemental mercury contents in five mining areas in the state of Mato

Grosso, and the evaluation of mercury and precious metals losses during the thermal decomposition of amalgams, and alternative route for gold recovery.

Keywords

Bioremediation, multi-contamination, hydrocarbons, metals, surfactants, bio-surfactants, meta-genomics.

1 | INTRODUÇÃO

A principal forma química do mercúrio na atmosfera é a elementar gasosa (Hg^0). A particularidade de existir no meio ambiente predominantemente na fase de vapor (devido à sua elevada pressão de vapor) é uma das características que o distingue de outros metais comumente encontrados na atmosfera. Outra propriedade importante é sua tendência de ser facilmente reemitido para a atmosfera após a deposição nas superfícies. Na fase de vapor, sendo relativamente inerte a outros contaminantes presentes na atmosfera, e pouco solúvel em água, o mercúrio possui tempo de residência da ordem de um ano (podendo chegar até dois anos), o que lhe confere o status de poluente global (SLEMR et al. 1985; LINDQVIST e RODHE, 1985; SCHROEDER e MUNTHE, 1998).

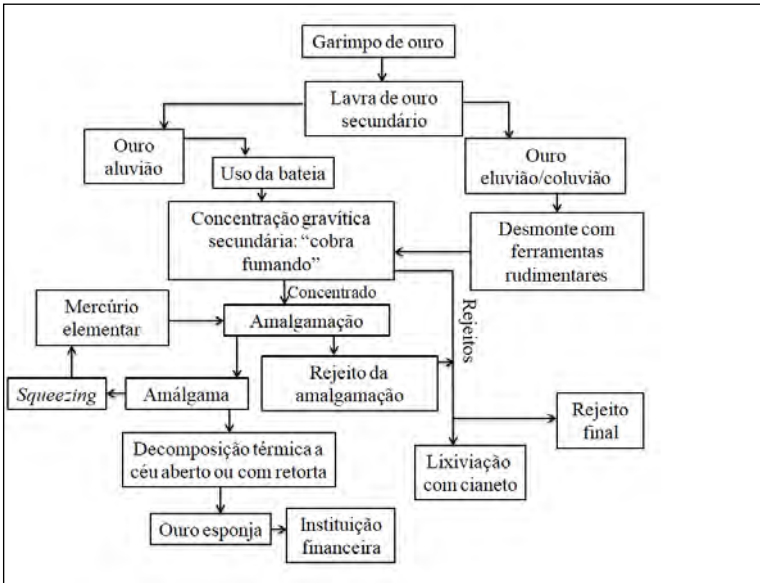
De forma sucinta, pode-se dizer que as principais características da ciclagem biogeoquímica do mercúrio incluem a liberação desse elemento para o meio ambiente por meio de fontes naturais e antrópicas; o transporte de longo alcance na atmosfera; a deposição úmida e seca no solo e águas superficiais e destas, para os sedimentos; a re-emissão a partir do solo e da superfície das águas; a bioacumulação na cadeia alimentar terrestre e ainda a biomagnificação nas cadeias tróficas aquáticas, através do metilmercúrio. Esta forma química, considerada a mais tóxica do mercúrio, é formada, principalmente, em ambientes aquáticos por processos microbianos naturais, e podem ser influenciados por condicionantes ambientais (SCHROEDER e MUNTHE, 1998; UNEP, 2013).

Dentre as diversas fontes antropogênicas existentes, estima-se que a mineração artesanal, ou de pequena escala, de ouro (MAPE) seja responsável por cerca de 37% das emissões de mercúrio (UNEP, 2013).

O mercúrio forma um composto intermetálico com o ouro (amálgama), facilitando sua retirada da ganga mineral. O amalgame formado é decomposto termicamente com a utilização de maçaricos, utilizando como combustível o gás de cozinha ou gás liquefeito de petróleo (GLP). Em alguns locais a decomposição térmica é realizada a céu aberto, sem nenhuma proteção ao garimpeiro. Este processo é popularmente chamado de primeira queima, e o ouro obtido (ouro esponja ou *bullion*) possui uma percentagem de mercúrio na faixa de 2 a 5% (SOUZA, et al., 2016). Esta quantidade residual de mercúrio é eliminada através de uma segunda queima, realizada com mistura de GLP e oxigênio, que proporciona uma chama com temperatura capaz de fundir o ouro (1064°C) e formar lingotes ou barras (ARAUJO, 2017).

Um fator importante é a utilização de temperaturas muito elevadas (*i.e.*, superiores a 1000°C) durante a decomposição térmica do amálgama em áreas de MAPE, o que favorece o arraste de metais preciosos (SOUZA, 2017).

A Figura 1 apresenta um circuito de processamento do minério de ouro em garimpos.



Fonte: Autoras.

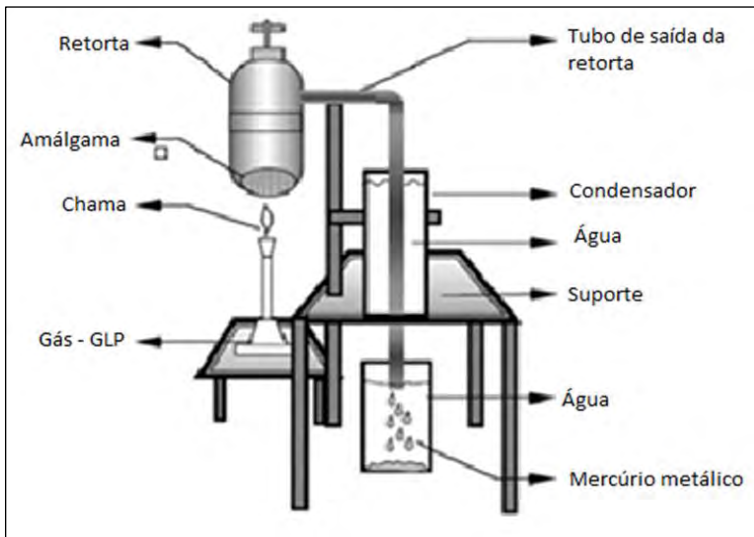
Figura 1. Representação esquemática do processamento do minério de ouro na MAPE.

As condições de segurança durante a decomposição térmica do amálgama na MAPE são precárias, e este processo pode ser considerado a fonte mais importante de exposição dos garimpeiros e comunidade do entorno aos vapores tóxicos de mercúrio elementar.

O mercúrio elementar, em fase gasosa, quando inalado é distribuído por todo o corpo e pode atravessar, facilmente, as barreiras hemato-encefálicas e placentárias devido à sua elevada lipofilicidade, com maior retenção no cérebro (ASTDR, 1999). Em decorrência disso, podem ocorrer comprometimentos nos sistemas nervoso, digestório,

respiratório e renal, quando as exposições são agudas (WHO, 1991). Em exposições crônicas podem ser observados os seguintes sintomas: tosse, gengivas inchadas e com sangramento, dificuldade de respirar, vômito etc. (WHO, 1991).

A recomendação é que a decomposição térmica do amálgama mercúrio/ouro nas áreas de MAPE seja executada com o uso de retortas, com posterior recuperação do mercúrio através da condensação de seus vapores. Há uma grande variação no percentual da eficiência das retortas utilizadas em áreas garimpeiras, segundo registros bibliográficos, que pode oscilar entre 10 % e 97 % (BRAGA e ARAUJO, 2007; CANEPA, 2005 apud BROOKS et al., 2007). A Figura 2 mostra o desenho esquemático do funcionamento de uma retorta criada pelo CETEM (Retorcet).



Fonte: Braga; Araújo (2007, p. 372).

Figura 2. Desenho esquemático da retorta Retorcet.

Há evidências da diminuição das concentrações de mercúrio quando retortas são utilizadas durante a decomposição térmica de amálgamas (LODENIUS e MALM, 1998; OLIVEIRA et al., 2004). Todavia, a quantidade de mercúrio gasoso que não é retida pela retorta acarreta concentrações bem acima daquelas indicadas pela legislação brasileira e pela Organização Mundial de Saúde. A Norma Regulamentadora 15 (NR 15) do Ministério do Trabalho e Emprego recomenda o valor limite de 40.000 ng/m³ (MTE, 1978) (NR 15), e a Organização Mundial de Saúde sugere como média anual, o valor de 1000 ng/m³ para exposição pública (WHO, 2000).

Neste aspecto, o estado de Mato Grosso é destaque no Brasil, pois condiciona a licença de operação dos garimpos à construção de espaços específicos para as etapas de manipulação do mercúrio, incluindo a decomposição térmica. Esses locais são denominados “centrais de amalgamação”, que possuem capelas com exaustão e retortas.

A Convenção de Minamata (*Minamata Convention*, UNEP) foi idealizada para proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos adversos do mercúrio, e acordada na quinta sessão do Comitê Intergovernamental de Negociação em Genebra, Suíça, em Janeiro de 2013. Os principais destaques da Convenção de Minamata incluem a proibição de novas minas de mercúrio, a eliminação progressiva das já existentes, medidas de controle sobre as emissões atmosféricas e da regulamentação internacional para a MAPE de ouro.

O artigo 7 trata, especificamente, da *Extração de Ouro na Mineração Artesanal e de Pequena Escala*, e propõe iniciativas para reduzir e, quando for viável, eliminar o uso de mercúrio. Também apoia ações de educação, divulgação e criação de

capacitação, além do uso de mecanismos de troca de informações existentes para promover conhecimentos, melhores práticas ambientais e tecnologias alternativas que sejam viáveis sob o ponto de vista ambiental, técnico, social e econômico.

Com vistas à colaboração científica deste tratado, o presente estudo avaliou a concentração de mercúrio elementar em sua forma gasosa em 05 áreas de garimpo no estado de Mato Grosso em dias de paralização da atividade, determinando, portanto, a concentração basal de mercúrio nestas áreas (ARAUJO, 2017). Este trabalho também apresenta a avaliação das perdas de mercúrio e metais preciosos durante a decomposição térmica de amálgamas, bem como o estudo de uma rota alternativa para recuperação de ouro (SOUZA, 2018).

2 | OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos específicos:

- determinar a concentração de mercúrio elementar, em sua forma gasosa, em cinco áreas garimpeiras do estado de Mato Grosso;
- avaliar as perdas de mercúrio e metais preciosos durante a decomposição térmica de amálgamas;
- determinar a temperatura ideal de decomposição térmica de amálgamas;
- propor uma rota alternativa para recuperação de ouro.

3 | EXPERIMENTAL

3.1 | Determinação da Concentração de Mercúrio Elementar na Fase Gasosa em Áreas de Garimpo

3.1.1 | Área de estudo

Foram determinadas as concentrações de mercúrio elementar em sua fase gasosa em cinco garimpos no estado de Mato Grosso.

O garimpo 1 está localizado no município de Poconé, microrregião do Alto Pantanal, na borda setentrional do Pantanal mato-grossense, distante 104 km de Cuiabá. Possui área geográfica de 17260,86 km² e coordenadas 16°15'24" S, 56° 36'24" W. O garimpo 2 situa-se no município de Nova Lacerda, na microrregião do Alto Guaporé, a sudoeste de Mato Grosso, distante 571 km de Cuiabá. Possui área geográfica de 4734,16 km² e as seguintes coordenadas geográficas: 14°28'19" S; 59°34'48" W. Os garimpos 3, 4 e 5 situam-se no município de Peixoto de Azevedo, no extremo norte de Mato Grosso, divisa ao sul do estado do Pará, e ocupa parte da borda sul da Amazônia Legal brasileira. A localidade apresenta as seguintes coordenadas geográficas: 10°14'51" S; 54°50'10" W e área de 14398,66 km².

3.1.2 | Amostragem

As amostragens de ar foram realizadas nos meses de Janeiro, Fevereiro e Março de 2016, totalizando 17 pontos de coleta, com duração de 10 minutos em cada ponto de amostragem. A Tabela 1 descreve os pontos de amostragem.

Tabela 1. Identificação e data dos pontos de amostragem nos estados de Mato Grosso.

	Localização/Descrição	Ponto
Garimpo 1	Entrada do Garimpo 1 (~10 km da sede)	01
	Tanques de rejeito de amalgamação	02
	Central de amalgamação	03
Garimpo 2	Estrada de acesso ao Garimpo 2 (~ 15 km da sede)	04
	Na vila garimpeira	05
	Dentro do galpão da cooperativa, onde há a queima de amálgama	06
	Próximo à capela de queima de amálgama	07
	Escritório de pesagem do amálgama	08
	Escritório de pesagem dos lingotes de ouro (com ar condicionado e porta fechada)	09
	Área externa – tanques de rejeitos da concentração em tambor amalgamador	10
Tanque de rejeitos totais de amalgamação	11	
Garimpo 3	Central de amalgamação	12
	Almoxarifado	13
	Alojamento	14
	Saída do garimpo (a 10 minutos da sede)	15
Garimpo 4	Central de amalgamação	16
Garimpo 5	Central de amalgamação	17

Dentro das áreas garimpeiras, as amostragens foram realizadas nas localidades (ou nas proximidades) onde ocorre a decomposição térmica de mercúrio, a saber: central de amalgamação (onde é feito o amálgama mercúrio-ouro, utilizando tambores amalgamadores), nos tanques de rejeitos de mercúrio, nos locais onde há capelas para a decomposição térmica do amálgama e fusão do ouro. Na ocasião da amostragem, nenhum dos garimpos estava operando nas centrais de amalgamação e, assim sendo, a concentração de mercúrio medida representa aquela presente no ambiente no momento da coleta, sem incrementos pontuais da atividade.

3.1.3 | Determinação de mercúrio total na fase gasosa

A quantificação de mercúrio na fase gasosa foi realizada utilizando-se o equipamento RA-915+ LUMEX – *Portable Mercury Vapor Analyzer*, que consiste de um Espectrômetro de Absorção Atômica com corretor Zeeman.

Este equipamento permite a realização de leituras, em tempo real, com limite de detecção de $0,02 \text{ ng.m}^{-3}$ e limite de quantificação de $0,3 \text{ ng.m}^{-3}$. Nas áreas garimpeiras visitadas, no estado de Mato Grosso, foram realizadas leituras em cada um dos pontos de amostragem de acordo com o tempo disponibilizado pelos responsáveis dos garimpos, estabelecendo o mínimo de 10 minutos de medição ininterrupta em cada ponto.

O equipamento foi programado para realizar uma leitura média a cada 10 segundos, o que equivale a seis medidas por minuto.

3.2 | Avaliação das Perdas de Mercúrio e Metais Preciosos Durante a Decomposição Térmica de Amálgamas

Para a realização deste estudo utilizou-se uma retorta comumente empregada em garimpos de ouro no estado de Mato Grosso (CASTILHOS et al., 2016) e um equipamento que realiza Análises Termogravimétricas em conjunto com Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC). A maior parte dos ensaios foram executados com a utilização de amálgama de prata, à exceção da análise térmica, devido a pouca quantidade de ouro disponível, e também por apresentar características físico-químicas similares ao do ouro para esse propósito.

3.2.1 | Decomposição térmica de amálgama de prata

Inicialmente, foi preparada a prata metálica para composição do amálgama Ag:Hg, cuja proporção mássica utilizada foi de 1Ag:4Hg.

Foram preparadas três amostras de amálgamas de prata de 25g cada.

Os amálgamas de Ag:Hg foram inseridos na retorta e submetidos à decomposição térmica, com bico de Bunsen, nas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C com duração de 15 a 20 minutos. A temperatura foi medida através de um Termômetro Digital Infravermelho – Marca ICEL/Modelo TD-971 com a mira dual laser na fresta de rosqueamento da retorta, uma vez que foi constatado, experimentalmente, que neste local ocorria menor variação de temperatura (Figura 3).

Na saída da retorta, utilizou-se 200 mL de água de resfriamento para receber o mercúrio elementar destilado.



Fonte: Autora.

Figura 3. Temperatura de decomposição térmica medida com termômetro infravermelho.

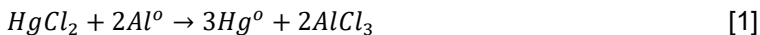
3.2.2 | Caracterização das amostras após decomposição térmica

O mercúrio destilado e a prata esponja retida na retorta foram digeridos com ácido nítrico. Alíquotas das soluções resultantes e da água de resfriamento do frasco coletor da retorta foram enviadas para determinação quantitativa de prata e mercúrio através da técnica de Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

A rota para determinação da eficiência da retorta e do percentual de metais preciosos arrastados durante a decomposição térmica estão descritos em Souza e Castilhos (2016).

3.2.3 | Recuperação de prata e mercúrio em suas formas elementares

As soluções ácidas residuais, contendo íons Ag^+ e Hg^{2+} em meio nítrico foram tratadas a fim de recuperar esses elementos em suas formas elementares. Os íons de prata em solução foram precipitados com ácido clorídrico, na forma de AgCl , que após filtração reagiu com solução redutora contendo formol (HCHO) e hidróxido de sódio (NaOH), reduzindo referido cloreto à prata metálica. A solução nítrica remanescente, contendo íons mercúrico, passou pela mudança de meio nítrico para clorídrico, pela adição de ácido clorídrico com aquecimento da fase líquida para propiciar o desprendimento de dióxido de nitrogênio (NO_2) e, então, iniciada a cementação com alumínio metálico, como demonstra a Equação 1. Posteriormente, o mercúrio elementar foi submetido a uma limpeza com solução diluída 50% v/v de ácido nítrico para dissolução de amálgamas superficiais que ainda estavam presentes, o que foi notado pela falta de brilho característico do mercúrio elementar.



3.2.4 | Monitoramento de mercúrio na atmosfera durante a decomposição térmica de amálgamas

Durante a decomposição térmica do amálgama de prata (400°C) e, também, durante a análise TG/DTA (item 3.2.6) do amálgama de ouro foram realizadas determinações de mercúrio gasoso no laboratório (*i.e.*, nível *background*), com o mesmo equipamento citado no item 3.1.3.

3.2.5 | Rota alternativa para recuperação de preciosos em amálgamas com uso de ácido nítrico

Ácido nítrico P.A. foi utilizado como agente oxidante na dissolução do amálgama de prata. Os nitratos mercúrico e de prata em solução passaram pelo processo de recuperação (item 3.2.3) na obtenção de suas formas elementares, para a quantificação e cálculo das perdas.

3.2.6 | Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Estas análises foram realizadas com três amálgamas produzidos nas mesmas proporções definidas anteriormente: amálgama de prata (Ag:Hg), amálgama de ouro (Au:Hg) e amálgama de ouro, prata e cobre (Au:Ag:Cu:Hg).

Foi utilizado equipamento para análise simultânea TG/DSC da marca Metler Toledo, modelo STAR® System, utilizando alumina como referência. Utilizou-se o nitrogênio como gás inerte, a uma vazão de 50mL/min, para evitar qualquer tipo de oxidação indesejada da amostra. Definiu-se a rampa de aquecimento em 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600°C.

Por questões de disponibilidade do equipamento de análise de mercúrio gasoso, o monitoramento do laboratório foi realizado apenas durante a decomposição térmica do amálgama de ouro até a temperatura de 600°C.

3.2.7 | Análise quantitativa de mercúrio e ouro nos solos de garimpos do Brasil.

Amostras do solo de quatro garimpos do Brasil foram coletadas e enviadas pela COOGAVEPE (Cooperativa dos Garimpeiros do Vale do Rio Peixoto - MT) ao CETEM, com objetivo de quantificar as perdas de mercúrio e de metais preciosos na decomposição térmica de amálgamas em elevadas temperaturas. Para isso, a amostragem foi realizada ao redor da localidade onde se praticava a pirólise do amálgama de ouro nos moldes tradicionais, isto é, a céu aberto. Amostras de 5 gramas de solo foram digeridas com água régia à quente, durante 30 minutos, para garantir que todo ouro e mercúrio fossem dissolvidos. O resíduo de solo e a solução contendo os íons Au^{3+} e Hg^{2+} foram separados utilizando filtro Millipore® 22 μm . Cada solução foi avolumada a 250mL com água deionizada e alíquotas foram enviadas para análise química via Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 | Determinação de Mercúrio Elementar na Fase Gasosa em Áreas Garimpeiras

Todos os garimpos apresentaram, em alguma localidade, teores de mercúrio gasoso acima da média anual de 1000 ng.m⁻³ para exposição pública sugerida pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000), como demonstra a Tabela 2. Estes valores foram encontrados nas áreas próximas à decomposição térmica do amálgama (pontos 03, 07, 08, 09, 12, 16 e 17). No garimpo 3, observa-se o mesmo, tanto no almoxarifado quanto no alojamento (pontos 13 e 14), devido à proximidade dessas localidades da central de amalgamação. No garimpo 1 (ponto 03) o teor médio de mercúrio gasoso encontrou-se acima do limite estabelecido pela Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho - NR 15 (40.000 ng.m⁻³).

Nota-se que em ambientes confinados há persistência do mercúrio em concentrações elevadas. No ponto 09, por exemplo, a pesagem dos lingotes de ouro é realizada dentro de uma sala que também serve de escritório. Este ambiente fica fechado na maior parte do dia, com ar condicionado, e com um trabalhador sempre presente, apresentando teor médio elevado de 4359 ng.m⁻³.

No garimpo 1, ainda que a coleta tenha sido realizada no lado de fora da central amalgamadora, com a porta fechada, apresentou a maior concentração média e máxima de mercúrio na atmosfera deste estudo. Dentro da central há um tanque aberto contendo mercúrio com uma camada de água superficial

e, possivelmente, a presença do mercúrio neste local confinado é responsável pela emissão de altas concentrações desse elemento.

No garimpo 2, o teor médio de 144 ng.m^{-3} foi medido na rua principal da vila, onde há casas, um bar e o restaurante do garimpo. Este valor é superior à maior média de $13,5 \text{ ng.m}^{-3}$ encontrada na China, que possui as maiores concentrações de mercúrio a nível mundial (WANG et al., 2007). Pode-se observar que quanto mais próximo do garimpo e das centrais amalgamadoras, onde há a estocagem de mercúrio e decomposição térmica do amálgama, maior é a concentração detectada.

No garimpo 2 também foram realizadas medições nos tanques de rejeitos de amalgamação (água, mercúrio e resíduo mineral) e no tanque de resíduos totais (resíduo mineral seco), a aproximadamente 1m de altura (pontos 10 e 11). Medidas realizadas em tanques com resíduos secos em áreas garimpeiras de Poconé/MT também demonstraram valores elevados, na faixa de 6000 a $132.000 \text{ ng.m}^{-3}$ (OLIVEIRA et al., 2004).

Tabela 2. Descrição dos pontos, valor de médias, mediana, mínimos e máximos de mercúrio gasoso total (ng.m^{-3}) nos pontos (n=60).

Ponto	Hg (ng.m^{-3}) média \pm dp	Mediana	Min.	Max.
01	72,5 \pm 1,31	73	70	74
02	125,7 \pm 34,6	117	74	198
03	52.215 \pm 37.580,5	41.100	3500	124.000
04	6,8 \pm 4,01	8	0	13
05	144 \pm 0,11	144	144	144
06	548,2 \pm 337,2	593	29	1694
07	8132,2 \pm 6958,2	5169,5	1636	31.760
08	13.644,1 \pm 2114,6	13.750	8689	18.110
09	4258,3 \pm 535,5	4359	1424	4630
10	488,3 \pm 134,4	513	129	692
11	431,8 \pm 531,6	167	27	1893
12	937 \pm 311,3	966,5	187	1409
13	1152,8 \pm 293,4	1192	440	1542
14	1503,1 \pm 99,8	1548,5	1248	1582
15	135 \pm 2,9	135,5	126	139
16	1269 \pm 1134,9	886	36	5729
17	12.674,5 \pm 200,6	12.731	11.814	12.845

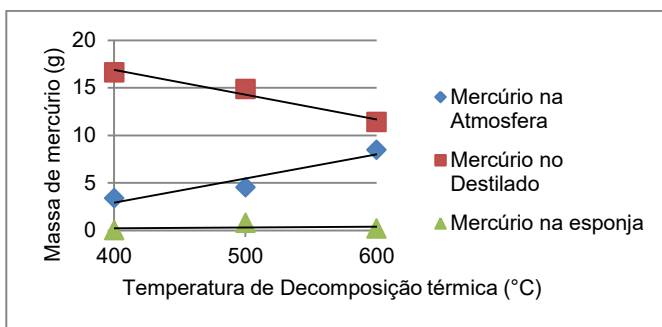
4.2 | Decomposição Térmica de Amálgama de Prata e Quantificação de Arraste desse Metal

O resultado da análise química quantitativa (Tabela 3) detectou arrastes expressivos de prata, com a saída do mercúrio, quando se utilizam temperaturas de 400°C e 500 °C. É importante ressaltar que o arraste quadruplicou com uma variação de 100°C. Isso mostra que a idéia de aquecer o amálgama em altas temperaturas, no afã de recuperar mais metal precioso em um intervalo curto de tempo, não é eficiente. Por outro lado, ao utilizar a temperatura de 600°C, esse arraste não foi tão substancial, fato que causou estranheza. Uma das hipóteses levantadas, é que houve a sinterização da prata contida, juntamente com o amálgama remanescente.

Tabela 3. Dados do arraste de prata durante a decomposição térmica.

Temperatura (°C)	Concentração (mg.L ⁻¹)	Massa de Prata (g)	Arraste (%)
400	20,5	0,0051	0,10
500	88,7	0,022	0,44
600	<0,001	-	-

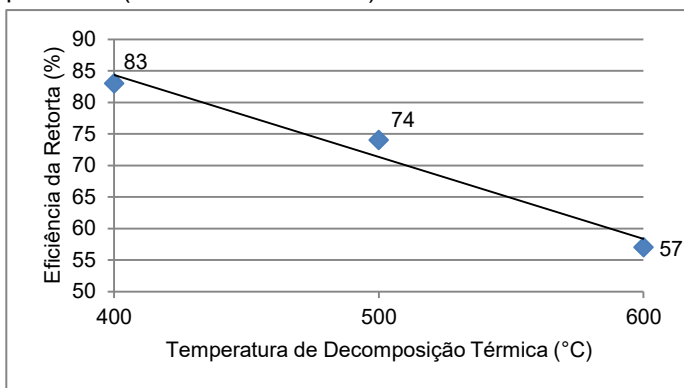
A análise química também evidenciou que a perda de mercúrio para atmosfera é mais expressiva com aumento da temperatura do processo de decomposição térmica; 2,5 vezes a mais com o aumento de 200°C, como demonstra a Figura 4.



Fonte: Autoras.

Figura 4. Variação das massas de Hg em função da temperatura de Decomposição Térmica.

Verifica-se que a eficiência da retorta também caiu em torno de 30% com elevação de 200°C (Figura 5), resultado que confirma a emissão de mercúrio elementar para a atmosfera, além de perder um reagente de custo significativo (~R\$1000,00/kg) no processo (COOGAVEPE/2018).



Fonte: Autoras.

Figura 5. Eficiência da Retorta em função da temperatura de Decomposição Térmica

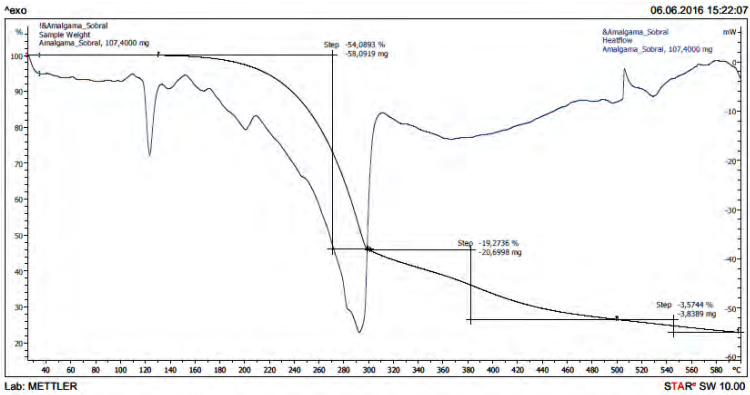
Os resultados do monitoramento das emissões de mercúrio na decomposição térmica de amálgama de prata a 400°C, apresentaram concentração média de 15807,60 ng.m⁻³ e concentração máxima de 26320 ng.m⁻³, esta detectada ao final da condensação do mercúrio (SOUZA e CASTILHOS, 2016). Esses teores estão acima dos parâmetros de referência sugeridos pela OMS, de 200 ng.m⁻³ para exposições a longo prazo (WHO, 2000) e de 1000 ng.m⁻³ para exposição pública anual (WHO, 2007). Acrescenta-se que estes valores foram detectados utilizando sistema de exaustão durante todo o processo de decomposição térmica, e com a retorta fechada.

4.3 | Rota para Recuperação de Metais Preciosos

As recuperações de prata e mercúrio a partir de amálgamas de prata com a utilização de ácido nítrico foram superiores quando comparadas às recuperações utilizando o processo convencional de decomposição térmica. A recuperação para o mercúrio foi de 96,3% e para prata de 99%.

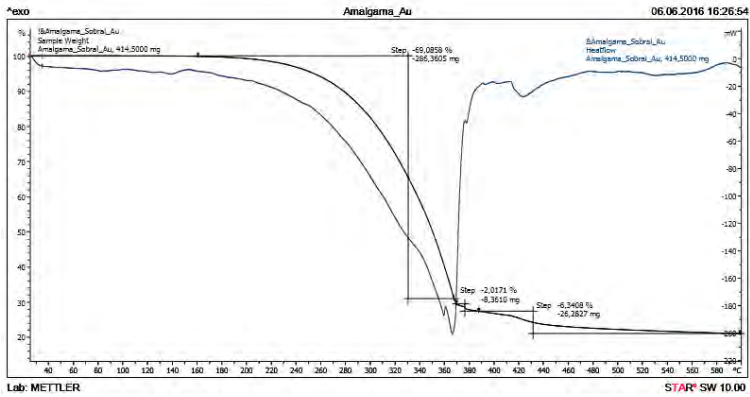
4.4 | Análises Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Estas análises demonstraram a presença de dois grandes eventos, como mostram as Figuras 6, 7 e 8. O primeiro evento, endotérmico, seria, possivelmente, referente à saída do excesso de mercúrio elementar presente no amálgama. Esse evento se estende até a faixa dos 300°C a 400°C, nos três amálgamas. A partir desta temperatura inicia-se a decomposição térmica do amálgama propriamente dita, conforme mostra a perda de massa na curva TG, até se obter uma esponja metálica praticamente constante ao final do experimento.



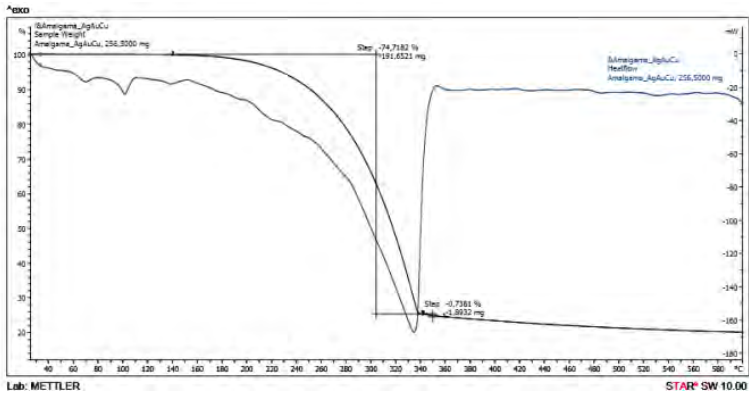
Fonte: Autoras.

Figura 6. Curvas de TG/DSC do amálgama de prata.



Fonte: Autoras.

Figura 7. Curvas de TG/DSC do amálgama de ouro.



Fonte: Autoras.

Figura 8. Curvas de TG/DSC do amálgama de ouro, prata e cobre.

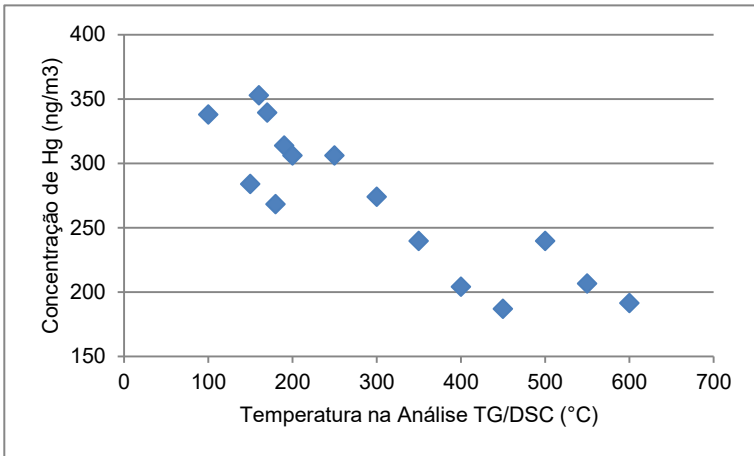
O sólido residual retido no cadinho do equipamento TG/DSC foi pesado, nos três casos, e, em seguida, estimou-se as porcentagens e as massas de metal precioso e mercúrio da esponja. Para isso, considerou-se que não houve perdas de metal de interesse durante o processo. Portanto, todo metal está presente nesse composto (Tabela 4).

Desta forma, embora as curvas TG/DSC tenham mostrado uma situação de massa quase constante após decomposição do amálgama, ainda há mercúrio residual nas esponjas e o mesmo só é eliminado totalmente por meio da fusão, a uma temperatura da ordem de 1064,18 °C (temperatura de fusão do ouro).

Tabela 4. Amálgamas após análise TG/DSC.

Amálgama de Prata					
Amostra inserida	Massa (g)	Porcentagem (%)	Esponja	Massa (g)	Porcentagem (%)
	0,1074	100		0,0244	100
Hg	0,0857	79,9		0,0028	11,5
Ag	0,0216	20,1		0,0216	88,5
Amálgama de Ouro					
Amostra inserida	Massa (g)	Porcentagem (%)	Esponja	Massa (g)	Porcentagem (%)
	0,4145	100		0,086	100
Hg	0,3333	19,6		0,0048	5,6
Au	0,0812	80,4		0,0812	94,4
Amálgama de Prata, Ouro e Cobre					
Amostra inserida	Massa (g)	Porcentagem (%)	Esponja	Massa (g)	Porcentagem (%)
Total	0,2565	100		0,1778	100
Hg	0,2046	79,8		0,1258	70,6
Ag	0,0053	2,0		0,0053	3,2
Au	0,0438	17,1		0,0438	24,6
Cu	0,0029	1,1		0,0029	1,6

As concentrações de mercúrio emitidas durante a análise TG/DSC do amálgama de ouro foram medidas em tempo real com o uso do equipamento LUMEX. Através da Figura 9, pode-se notar que a concentração começa a decair a partir da temperatura de 300°C, temperatura estimada do início da saída de mercúrio proveniente da decomposição térmica do amálgama. As concentrações anteriores a esse evento são relacionadas ao mercúrio em excesso presente no composto intermetálico.



Fonte: Autoras.

Figura 9. Variação da concentração de mercúrio em função da temperatura de Decomposição Térmica.

4.5 | Análise de Solos

As análises químicas das quatro amostras de solos apresentaram teores de ouro e mercúrio elevados (Tabela 5).

Tabela 5. Teores de Au e Hg nos solos de Garimpos.

Analito	Ouro	Mercúrio	Teor em Au	Teor em Hg
Amostra/ concentração	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
1	0,02	0,14	1	7
2	0,24	0,01	12	0,5
3	0,29	0,05	14,5	2,5
4	0,3	2,1	15	105

Os teores de ouro nas amostras 2, 3 e 4 são maiores do que qualquer minério de ouro que é prospectado no mundo (Jones, R.S. & Fleischer, M., 1969). Portanto, trata-se de um resíduo de valor comercial, além de conter altos teores de mercúrio tornando-se uma fonte potencial de contaminação ambiental. Além disso, estes resultados corroboram os encontrados nos testes realizados anteriormente, comprovando que o arraste de metais preciosos durante a decomposição térmica de amálgamas aumenta à medida que se aumenta a temperatura desse processo.

5 | CONCLUSÃO

A persistência do mercúrio no ambiente foi demonstrada através dos dados encontrados nas áreas garimpeiras, que apresentaram teores elevados, ainda que em dias de paralisação da atividade. Cômodos confinados nas centrais de amalgamação podem significar riscos adicionais à saúde do trabalhador pela acumulação dos vapores de mercúrio. Paralelamente, os ensaios realizados com a retorta comprovaram que este equipamento não é eficaz para contenção destes vapores tóxicos, pois os emite continuamente para o ambiente, mesmo em condições controladas de laboratório. A análise TG/DSC revelou que a faixa de temperatura ideal para decomposição térmica dos amálgamas de prata, ouro e da liga Au:Ag:Cu é de 300 a 400°C.; intervalo este que está bem abaixo da temperatura comumente praticada em áreas de garimpo. O aumento da temperatura acarreta perda de metal precioso por arraste térmico, como ficou comprovado, tanto através da caracterização das soluções de prata, quanto através da análise de solos de áreas garimpeiras, que apresentaram teores em ouro da ordem de 15 g.ton⁻¹.

Como proposta alternativa à decomposição térmica, a utilização de ácido nítrico mostrou-se eficiente (>98%), ainda que exija cuidados quanto a sua manipulação e descarte de efluentes líquidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, P.C. Avaliação dos Teores de Mercúrio na Atmosfera em Áreas de Mineração Artesanal e de Pequena Escala de Ouro no Brasil e Riscos à Saúde Humana. 2017. 83p. Dissertação (Mestrado em Práticas em Desenvolvimento Sustentável). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2017.

BRAGA, P.F.A.; ARAÚJO, R.V.V. Ensaios de retortagem – destilação de mercúrio. In: SAMPAIO, J.A.; FRANCA, S.C.A.; BRAGA, P.F.A. Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 371-379, 2007.

BROOKS, W.E.; SANDOVAL, E.; YEPEZ, M.A.; HOWELL H. Peru mercury inventory 2006: U.S. Geological Survey Open-File Report 2007-1252, 55 p., 2007.

CANEPA, C. Minería a pequeña escala en la costa sur media del Peru [Small scale mining along the middle southern coast of Peru]: Boletín 3, Serie E: Minería, Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, 79p., 2005.

CASTILHOS, Z.C. (Coord.) et al. Prospective study of artisanal and small scale gold mining in Brazil. Final Report. Relatório Técnico (RRT00090016). CETEM/MCTI. Rio de Janeiro, 2016.

LINDQVIST, O.; RODHE, H. Atmospheric mercury - a review. Tellus 37B, 136-159, 1985.

LODENIUNS, M.; MALM, O. Mercury in the Amazon. Environmental Contamination Toxicology, 157:25-52, 1998.

MTE - NORMAS REGULAMENTADORAS DA SECRETARIA DE SEGURANÇA E SAÚDE NO TRABALHO – NR15 – Atividades e Operações Insalubres, 1978.

OLIVEIRA, J. L.; HYLANDER, D.L., SILVA, C.E. Mercury Behavior in a Tropical Environment: The Case of Small-Scale Gold Mining in Pocone, Brazil. Environmental Practise 6 (2), 2004.

SCHROEDER, W.H.; MUNTHE, J. Atmospheric Mercury – An Overview. *Atmospheric Environment*, vol. 32. nº 5, 1998.

SLERM, F., SCHUSTER, G., SEILER, W. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 401-434, 1985.

SOUZA, JULIA N.; CASTILHOS, Z.C. Avaliação das perdas de mercúrio durante a decomposição térmica de amálgama de prata com uso de retorta. *Jornada de Iniciação Científica - CETEM-Centro de Tecnologia Mineral*. Rio de Janeiro, 2016.

SOUZA, JULIA N. Avaliação das perdas de mercúrio e metais preciosos durante a decomposição térmica de amálgamas. 2018. 42p (Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

UNEP - United Nations Environmental Program. Global Atmospheric Mercury Assessment. Sources, Emissions, Releases, and Environmental Transport/UNEP Division of Technology, Industry and Economics (DTIE), Chemicals Branch. Geneva, Switzerland, 2013.

UNEP - United Nations Environmental Program. Minamata Convention on Mercury. TEXT AND ANNEXES. Disponível em: <http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_English.pdf>. Acesso em: out. 2015.

WANG, Z.W., CHEN, Z.S., DUAN, N.; ZHANG, X.S. Gaseous elemental mercury concentration in atmosphere at urban and remote sites in China. *Journal of Environmental Sciences* 19, 176-180, 2007.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization Regional Office for Europe. Copenhagen, 2000.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Preventing disease through healthy environments. Genève, 2007.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2017, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 320 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-100–Recuperação de zinco de sucata de aço galvanizado. Ana Maria Garcia Lima, Luis Gonzaga Santos Sobral e Débora Monteiro de Oliveira, 2018.

STA-99–Perdas de metais preciosos e liberação de mercúrio elementar durante a decomposição térmica de amálgama: uma abordagem prática. Luis Gonzaga Santos Sobral e Patricia Correia Araujo, 2018.

STA-98–Biodegradação de aminas: recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo. Angéli Viviani Colling, Andréa Camardella de Lima Rizzo, 2017.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3865-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 40 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.