

**TECNOLOGIA  
AMBIENTAL**

# **POCONÉ: UM CAMPO DE ESTUDOS DO IMPACTO AMBIENTAL DO GARIMPO**

**1**

**MARCELLO M. VEIGA  
FRANCISCO R. C. FERNANDES  
LUÍS HENRIQUE FARID  
JOSÉ EDUARDO B. MACHADO  
ANTÔNIO ODILON DA SILVA  
LUÍS DRUDE DE LACERDA  
ALEXANDRE PESSOA DA SILVA  
EDINALDO DE CASTRO E SILVA  
ROSANE V. MARINS  
JOÃO A. IMBASSAHY  
WOLFGANG C. PFEIFFER  
WANDERLEY R. BASTOS  
VICENTE PAULO DE SOUZA**

STA 1

CF  
EX. 2



**CETEM**

POCONÉ: UM CAMPO DE ESTUDOS DO IMPACTO  
AMBIENTAL DO GARIMPO - CETEM/CNPq  
SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

## FICHA TÉCNICA

## COORDENAÇÃO EDITORIAL

Dayse Lúcia M. Lima

## REVISÃO

Milton Torres B. e Silva

## EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Fátima da Silva C. Engel

Márcio Luís D. Lima

Ricardo Antonio N. Bezerra

## ILUSTRAÇÃO

Jacinto Frangella

## Pedidos ao:

CETEM/CNPq - Centro de Tecnologia Mineral

Departamento de Estudos e Desenvolvimento - DES

Rua 4 - Quadra D - Cidade Universitária - Ilha do Fundão

21949 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

Fone: (021) 260-7222 - Ramal: 127 (BIBLIOTECA)

Solicita-se permuta.

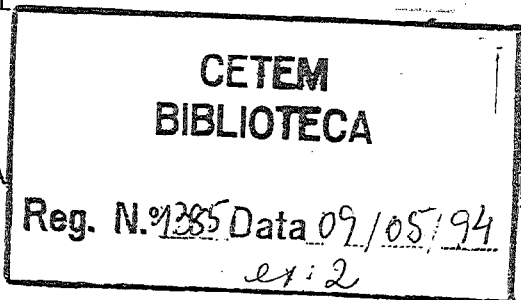
We ask for change.

Poconé: um campo de estudos do impacto ambiental do  
garimpo / Org. por Marcello M. Veiga e Francisco Rego C.  
Fernandes. - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1991.



113 p. - (Série Tecnologia Ambiental; 1)

1. Garimpagem - Aspectos ambientais. 2. Meio ambiente.  
I. Veiga, Marcello M. org. II. Fernandes, Francisco R. C. org.  
III. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. IV. Título.  
V. Série.

CDD 622.4



TECNOLOGIA  
AMBIENTAL

 	
PATRIMÔNIO	
17-B - 4002	
COL. DE	VOL
DATA 27/04/93	
REG. N°	
BMB	

# POCONÉ: UM CAMPO DE ESTUDOS DO IMPACTO AMBIENTAL DO GARIMPO

1

MARCELLO M. VEIGA  
FRANCISCO R. C. FERNANDES  
LUÍS HENRIQUE FARID  
JOSÉ EDUARDO B. MACHADO  
ANTÔNIO ODILON DA SILVA  
LUÍS DRUDE DE LACERDA  
ALEXANDRE PESSOA DA SILVA  
EDINALDO DE CASTRO E SILVA  
ROSANE V. MARINS  
JOÃO A. IMBASSAHY  
WOLFGANG C. PFEIFFER  
WANDERLEY R. BASTOS  
VICENTE PAULO DE SOUZA



CNPq



PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA  
Fernando Collor de Melo

SECRETÁRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
José Goldemberg

PRESIDENTE DO CNPq  
Gerhard Jacob

DIRETORIA DE UNIDADES DE PESQUISA  
José Duarte de Araújo

DIRETORIA DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO  
Jorge Almeida Guimarães

DIRETORIA DE PROGRAMAS  
Augusto Cesar Bittencourt Pires

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

DIRETOR  
Roberto C. Villas Bôas

VICE-DIRETOR  
Francisco Rego Chaves Fernandes

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS - DTM  
Adão Benvindo da Luz

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRATIVA - DME  
Juliano Peres Barbosa

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INSTRUMENTAL - DQI  
José Antonio Pires de Mello

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO - DES  
Ana Maria B. M. da Cunha

CHEFE DO DEPARTAMENTO DE ADMINISTRAÇÃO - DAD  
Vornei Mendes

CETEM  
BIBLIOTECA

POCONÉ: UM CAMPO DE ESTUDOS  
DO IMPACTO AMBIENTAL DO GARIMPO

Marcello M. Veiga  
Francisco R. C. Fernandes

Luís Henrique Farid  
José Eduardo B. Machado

Antônio Odilon da Silva  
Luís Drude de Lacerda

Alexandre Pessoa da Silva  
Edinaldo de Castro e Silva

Rosane V. Marins  
João A. Imbassahy

Wolfgang C. Pfeiffer  
Wanderley R. Bastos

Vicente Paulo de Souza

Tombo: 006289

STAY  
CE

CT00005052-5

## APRESENTAÇÃO

*Os problemas encontrados em Poconé, Mato Grosso, referentes à questão ambiental, originados da lavra garimpeira do ouro e provocados pela contaminação por mercúrio estão analisados nesta publicação.*

*As propostas de solução para estes problemas que envolvem os estudos de impacto ambiental, o controle da emissão e recuperação de mercúrio, a avaliação de dispersão do mercúrio em drenagens afetadas, a contaminação atmosférica, a implantação de unidade saneadora mercurial e os estudos biogeoquímicos, são abordadas neste livro.*

*Sem dúvida é uma contribuição de porte ao estudo da questão ambiental provocada pelo mercúrio proveniente da lavra garimpeira.*

Roberto C. Villas Bôas.

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO 1

ASPECTOS GERAIS DO PROJETO POCONÉ	1
1. Introdução	1
2. Mercúrio e Garimpo	2
3. Rejeitos de Amalgamação	5
4. Distribuição do Mercúrio	7
5. Emissão de Mercúrio para a Atmosfera	12
6. Distribuição de Ouro	18
7. Recuperação de Mercúrio	19
8. Garimpos de Poconé	20
9. Comentários Gerais	22
Bibliografia	24

### CAPÍTULO 2

CONTROLE DA EMISSÃO E RECUPERAÇÃO DE MERCÚRIO EM REJEITOS DE GARIMPO	27
Resumo	27
1. Introdução	28
2. Descrição do Beneficiamento Mineral	28
3. Balanço de Mercúrio na Amalgamação	29
4. Processos de Recuperação de Mercúrio Metálico em Rejeitos de Amalgamação	37
5. Modificação Tecnológica nos Processos Produtivos do Garimpo	40
6. Conclusões	42
Bibliografia	44

**CAPÍTULO 3**  
DISPERSÃO DE MERCÚRIO EM UMA DRENAGEM A-  
FETADA POR REJEITOS DE ATIVIDADE GARIMPEIRA  
EM POCONÉ, MATO GROSSO 45

Resumo	45
1. Introdução	46
2. Área de Estudo	47
3. Materiais e Métodos	47
4. Resultados e Discussão	49
Bibliografia	58

**CAPÍTULO 4**  
ESTUDOS BIOGEOQUÍMICOS SOBRE O MERCÚRIO  
EM AMBIENTES AQUÁTICOS DE POCONÉ 61

Resumo	61
1. Introdução	61
1.1 - Formas de Emissão de Mercúrio Proveniente da Atividade Garimpeira	63
2. Caracterização dos Ambientes Aquáticos Estudados	65
2.1 - Composição Química dos Ambientes Estudados	65
2.2 - Monitoramento das Condições Físico-Químicas dos Microambientes Aquáticos Estudados	67
3. Ensaio	69
3.1 - Ensaio de Adsorção de Mercúrio Iônico em Sedi- mentos	69
3.2 - Testes de Adsorção de Mercúrio em Sedimentos Estáticos	70
3.3 - Ensaio de Coprecipitação de Mercúrio Iônico com Óxido Hidratado de Ferro (OHP)	71
3.4 - Perfil de Mercúrio nos Solos do Centro de Poconé	72
3.5 - Teor de Mercúrio em Trincheiras do Banco de Re- jeitos	73
3.6 - Ensaio de Extração Seletiva de Mercúrio de Fases Geoquímicas	74
3.7 - Estudos das Águas Intersticiais	76
3.8 - Biota Aquática: Presença e Assimilação de Hg	77
4. Conclusões	79
Bibliografia	83

**CAPÍTULO 5**  
ESTUDO PRELIMINAR DA CONTAMINAÇÃO AT-  
MOSFÉRICA POR MERCÚRIO EM ÁREA PROD-  
TORA DE OURO NA CIDADE DE POCONÉ - MATO  
GROSSO - MT 85

Resumo	85
1. Introdução	85
2. Materiais e Métodos	87
3. Resultados e Discussões	88
Bibliografia	92

**CAPÍTULO 6**  
DESCONTAMINAÇÃO DE REJEITO DE GARIMPO  
CONTENDO MERCÚRIO PELO PROCESSO DE  
ELETROOXIDAÇÃO 95

Resumo	95
1. Introdução	96
2. Química do Processo	97
3. Materiais e Métodos	98
3.1 - Características Mineralógicas	98
3.2 - Condições dos Testes	100
4. Resultados	101
4.1 - Testes com Mercúrio Elementar em Hipoclorito	101
4.2 - Testes com Rejeitos	102
5. Conclusões	112
Bibliografia	113

---

ASPECTOS GERAIS DO PROJETO POCONÉ

Marcello Mariz da Veiga  
Francisco R. C. Fernandes

1. INTRODUÇÃO

A presença de ouro laterítico formando depósitos de pepitas na baixada cuiabana deu origem, ainda no século XVIII, à exploração mineral por bandeirantes. A descoberta das minas de Beripoconé em 1777, estabelecendo futuramente a cidade de Poconé, é um dos exemplos do trabalho dos pioneiros na lavra do ouro matogrossense. Localizada à borda do Pantanal, a 90 quilômetros de Cuiabá, Poconé vive um segundo ciclo do ouro a partir de 1982, com a atuação de 4500 garimpeiros transformando a exploração mineral em principal atividade econômica, superando a tradicional pecuária. [Irene Portela] <sup>1</sup>

A localização estratégica do município, próximo à reserva ecológica do Pantanal, motivou a decisão do CETEM de estabelecer um programa de Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental na região. Através de recursos financeiros provenientes do Tesouro Nacional, liberados pelo Congresso Nacional, a equipe concebida para atuação no projeto deveria cobrir os campos de conhecimento da ciência ambiental, do tratamento de minérios, da química analítica e de ciências sociais.

Na região constatou-se a existência de uma lagoa artificial, na rodovia transpantaneira, assoreada com mais de 300.000m<sup>3</sup> de rejeitos de garimpo, cujas notícias locais consideravam-na um "pote

---

<sup>1</sup>Os nomes entre colchetes que aparecerão ao longo do texto referem-se aos pesquisadores da equipe do projeto, cuja contribuição foi fundamental para o desenvolvimento dos trabalhos e elaboração deste artigo.

de ouro e mercúrio". Denominada Tanque dos Padres, hoje um banco de rejeitos com extensão de 62.400m<sup>2</sup>, a extinta lagoa aliava as condições de degradação com a ausência de garimpos atuais, viabilizando a implantação de um pequeno laboratório para apoio das pesquisas que se desenvolvem.

O enfoque de consecução do projeto Poconé, modelo a ser adotado para outras áreas degradadas no País, visa rastrear o mercúrio nas drenagens, estudar seu comportamento de incorporação em sedimentos e biota, localizar pontos de contaminação e propor soluções para evitar a continuidade da ação poluidora, assim como métodos de extração de mercúrio do ambiente.

As atividades de pesquisa abordaram, ainda, o garimpeiro, suas relações de trabalho, seu papel na sociedade local e reflexos no contexto nacional.

## 2. MERCÚRIO NO GARIMPO

Os gregos, desde o século III a.C., já conheciam o mercúrio e suas propriedades de formação de ligas com a maioria dos metais preciosos e alguns de transição. Os romanos operavam as minas de cinábrio (HgS) na Espanha, importando cerca de 5 toneladas de mercúrio (ano 77 da era cristã) para amalgamação de ouro (D'Itri & D'Itri, 1977).

Nas Américas, o mercúrio foi introduzido por volta do século XVI, para amalgamação do ouro e da prata mexicana, peruana e boliviana. O incentivo das autoridades espanholas pela prospecção de cinábrio e a corrida de ouro americana, culminando em 1849, deram origem às descobertas de jazidas de mercúrio na Califórnia, Bolívia e Peru.

O mercúrio foi largamente utilizado pelos garimpeiros americanos em bateias, calhas e mesas, havendo dispersão do metal líquido para

o ambiente. Além disso, o mercurialismo tornou-se uma doença comum entre os mineradores de cinábrio e os garimpeiros de ouro (principalmente os queimadores de amálgamas). Surgiram então receitas populares de descontaminação de mercúrio no organismo: parar de fumar, parar de beber bebidas alcoólicas, cuspir e suar freqüentemente (D'Itri & D'Itri, op.cit).

No Brasil são escassas as notícias do uso do mercúrio no primeiro ciclo do ouro, iniciado por volta de 1695, e havendo seu declínio pelo ano de 1850. Este ciclo foi marcado pela ação dos bandeirantes minerando ouro aluvionar e laterítico (pepitas) em equipamentos gravíticos rudimentares.

Fica evidente que um levantamento bibliográfico mais minucioso é necessário para conhecer o emprego do mercúrio no beneficiamento mineral brasileiro.

O segundo ciclo do ouro é marcado, no Brasil, no final da década de 60, com o fim dos acordos de Bretton-Woods (1944), que fixou por longo tempo a onça-troy (31,1g) de ouro em US\$35. O preço do ouro foi gradativamente crescendo durante a década de 70, conduzindo a uma retomada da mineração de jazidas até então consideradas de baixo teor.

A atividade garimpeira aumentou consideravelmente no País, a partir dos anos 70. A produção nacional garimpeira de 1988 é estimada [Hasse Ferreira, 1990 e Fernandes & Portela, 1990] em valores da ordem de 220 toneladas.

A utilização de mercúrio no garimpo de ouro proporciona, sem dúvida, um eficiente processo de recuperação do ouro, se bem operado o procedimento de amalgamação. De outro modo o arraste do mercúrio no rejeito leva a perdas de ouro e desse metal.

A falta de conhecimento operacional das etapas de amalgamação e reciclagem do mercúrio, aliada ao baixo custo do metal líquido, fez com que as importações brasileiras de mercúrio elementar subsistem



de 125,8t em 1982 para 336,5t em 1989, sendo que 80% deste total não é justificado pelos seus usos industriais [Ferreira e Appel, 1990].

Mesmo apresentando um preço da ordem de US\$ 40 por kg, ou seja, 4 vezes e meia superior ao do mercado internacional (US\$8,7/kg FOB Europa), o mercúrio no garimpo de Poconé representa um insumo de baixíssimo custo. Se 4g de ouro compram 1kg de mercúrio e o consumo deste último é de 3,0g Hg/t de minério, então mesmo considerando que nenhum mercúrio fosse recuperado na mineração, seu preço seria equivalente a 0,012g de ouro por tonelada de minério tratado.

O mercúrio utilizado racionalmente no garimpo pode ter reciclagem superior a 95%. Precisa ficar claro que o processo de amalgamação tem melhor eficiência para recuperar as partículas de ouro superiores a 200 malhas (0,074mm) e o fator tempo é fundamental na promoção do contato mercúrio-ouro. A utilização de tambores amalgamadores para a extração do ouro de concentrados gravíticos tem demonstrado, em Poconé, recuperações do metal precioso superiores a 90%.

O ouro em contato com o mercúrio metálico é capaz de formar uma série de amálgamas, que são compostos intermetálicos sólidos apresentando as principais composições:  $AuHg_2$ ,  $Au_2Hg$  e  $Au_3Hg$ .

O amálgama resultante do contato Hg e Au não é uniforme. Na prática, o amálgama formado em processos minero-metalúrgicos contém de 20 a 40% de ouro e ponto de fusão acima de 100°C.

O ouro é capaz de solubilizar 16,7% do mercúrio, enquanto o mercúrio solubiliza 0,14% de Au em temperatura ambiente, e 0,65% de Au a 100°C (Taggart, 1976; Sevryukov et al, 1950).

A formação do amálgama está condicionada principalmente: a limpeza da superfície do ouro, consistência das gotas de mercúrio (evita-se o esfarinhamento) e efetividade do contato ouro-mercúrio.

Os procedimentos de utilização do mercúrio em calhas rifladas, na esperança de que venham a captar as finas partículas de ouro que passam no minério, são altamente ineficientes e poluidores, pois dispersam o mercúrio para o ambiente através de seu esfarinhamento. Da mesma forma, o reprocessamento dos rejeitos de amalgamação no mesmo circuito do minério primário ou aluvionar dispersa o mercúrio contido para as pilhas de rejeito.

### 3. REJEITOS DE AMALGAMAÇÃO

É comum uma usina de grande porte de concentração de ouro em Poconé lavar quase 150.000t anuais de minério primário (veios de quartzo) encaixados em filitos ferruginosos e grafitosos, feita por retroescavadeiras ou manualmente (por filãozeiros). São utilizadas as centrífugas de capacidade de 32t de minério por hora, trabalhando em turnos de 8h e obtendo de 60 a 70kg de concentrado por turno.

O material da saída das centrífugas segue para as pilhas de rejeito sem prévia classificação granulométrica, ocasionando freqüentes erosões nas barragens, que fazem com que o material mais argiloso atinja a drenagem. É comum o processo de remoagem dos rejeitos, muito embora o moinho dos martelos seja equipamento inadequado. O processo de entesouramento do ouro nos rejeitos faz parte de uma "relação" de trabalho entre o filãozeiro (o que lava) e o moinheiro (o que mói e concentra) que favorece a este último, na possibilidade de reprocessamento em épocas mais difíceis.

O concentrado gravítico obtido nas centrífugas segue para o tambor amalgamador, e após 30 minutos (o tempo ideal seria superior a 2 horas) é separado do amálgama (com excesso de mercúrio) por bateamento numa caixa d'água de amianto. Este material representa o rejeito de amalgamação, que por vezes é inadequadamente reprocessado junto com o minério. O conteúdo de cerca de 8g Au/t de rejeito foi um dos mais fortes argumentos usados pela equipe

do projeto para convencer os garimpeiros da necessidade de tratamento à parte deste material contaminado. O estoque deste rejeito em cima das mantas plásticas, para futuro aproveitamento, tem sido motivo de divulgação do projeto.

No passado este processo de amalgamação vinha sendo executado em pequenas lagoas, em áreas adjacentes ao Tanque dos Padres, onde se promovia o contato do mercúrio com o ouro na bateia (conhecido como processo de resumo) e na mesma operação separava-se o amálgama formado, descartando-se o rejeito contaminado. A identificação desses focos de contaminação foi feita através de: levantamento histórico na área do Tanque dos Padres, bateamento com identificação visual do mercúrio e análises químicas colorimétricas.

As análises semiquantitativas da contaminação de sedimentos por mercúrio foram realizadas com o uso de um dispositivo (kit) portátil desenvolvido no âmbito do projeto [Alexandre P. Silva]. O processo utiliza 10g de sedimento que são pirolisados em retorta de vidro a 500°C e o vapor mercurial recolhido em solução ácida de permanganato de potássio. Após a redução e extração com solução de ditizona em clorofórmio, o desenvolvimento de cor permite comparação visual com padrões de 200 a 2000ppb de Hg.

Os focos de contaminação de mercúrio apresentam teores variados de mercúrio de 1 a 25ppm, sendo os valores médios da ordem de 1,5 a 4ppm. A análise de dispersão do mercúrio metálico, a partir desses antigos poços de resumo, não apresentou qualquer formação de halo, caracterizando a relativa imobilidade do metal.

As análises de águas, desde o Tanque dos Padres até ao Pantanal, e mesmo nos pontos contaminados com mercúrio metálico, não revelaram teores de mercúrio detectáveis por espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor a frio (0,04g Hg/l). A baixíssima concentração de mercúrio na água, bem abaixo inclusive dos valores regulamentados pelo CONAMA (1986), que devem

ser inferiores a 2g Hg/l para caracterizar potabilidade, denotam a estabilidade do mercúrio metálico no ambiente estudado.

#### 4. DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO

A Figura 1 apresenta o diagrama de estabilidade das espécies mercuriais solúveis com as condições de Eh e pH das águas de diferentes drenagens em Poconé. Nota-se que as condições físico-químicas locais, associadas a baixa condutividade (55 a 143s/cm) não favoreceram a dissociação iônica do mercúrio. A estabilidade de sua forma molecular  $Hg^0$  (aq.), de baixa solubilidade, 25ppb (limite de solubilidade), denota, em parte, os baixos valores de mercúrio detectados nas águas.

Durante o período de chuvarada, em questão de 10 minutos o Eh das águas torna-se oxidante, 430 mV, e o pH ligeiramente mais ácido, 5,2. O restabelecimento das condições originais se dá menos de 4 horas após o encerramento da pluviosidade [Luiz D. Lacerda]. Este fenômeno de oxidação repentina das águas, devido principalmente ao oxigênio dissolvido na chuva, e o aumento da acidez devido ao  $CO_2$  dissolvido e mobilização de ácidos húmicos, acarreta mudanças de condições termodinâmicas que podem favorecer a estabilidade do íon  $Hg_2^{2+}$ . Contudo a cinética de ionização do mercúrio metálico não parece ser favorecida em curto espaço de tempo, devendo ser assunto de investigação mais aprofundada.

A formação da espécie mercurial mais tóxica, o íon metilmercúrio,  $CH_3Hg^+$ , depende da existência em águas de íon mercúrico ( $Hg^{2+}$ ) para a ação de compostos metilcobalamínicos, que são produtos da síntese de bactérias, ou para reação com  $CH_3^-$  produzido por bactérias metanogênicas (Jensen & Jernelov, 1969; Jonasson & Boyle, 1979; Clarkson et al, 1984).

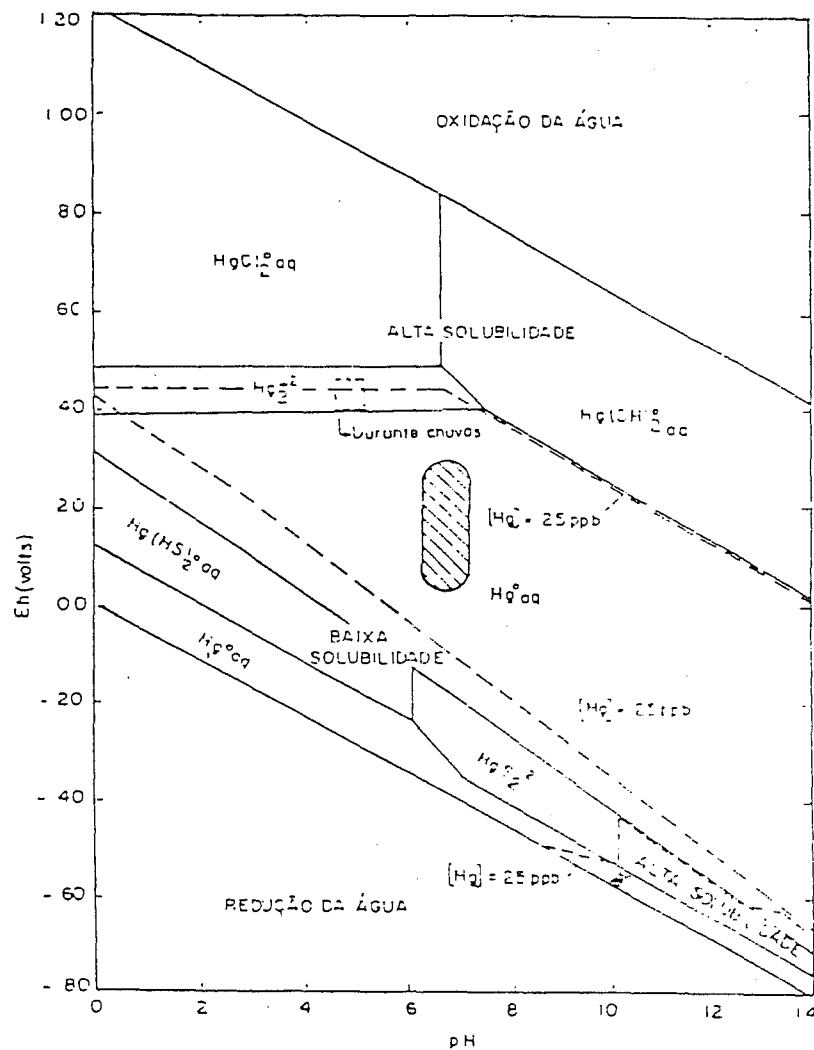


Figura 1 - Campo de estabilidade de espécies de Hg a 25°C, 1atm inclui 36ppm Cl<sup>-</sup> 96ppm de S como sulfato. Linhas pontilhadas indicam a solubilidade do mercúrio no sistema. Área achureada = Águas de Poconé e adjacências.

Fonte USGS 1970

Qualquer que seja o processo de oxidação do mercúrio metálico, o íon mercúrico deverá competir com outros agentes geoquímicos e biológicos para se transformar em metilmercúrio. Há possibilidades de adsorção do mercúrio iônico por matéria orgânica, organismos, óxidos hidratados de ferro e manganês, reação com íons sulfetos (precipitando HgS), onde a disponibilidade do Hg<sup>2+</sup> a ser metilado seria reduzida. Este é um dos assuntos de investigação da equipe do projeto Poconé [Alexandre P. Silva].

A análise de sedimentos na drenagem do Tanque dos Padres até o rio Bento Gomes (Pantanal), indicam concentrações de mercúrio dentro da faixa observada para áreas não contaminadas (20 a 220ppb Hg). Estes resultados confirmam que a saída de mercúrio do Tanque dos Padres não é suficiente para provocar anomalias de concentração nos sedimentos a jusante do Tanque [Luiz D. Lacerda].

O material particulado (argila fina) arrastado durante eventos de alta pluviosidade, associa um maior teor de mercúrio (1ppm). Novamente, a forma de ocorrência deste mercúrio ao sedimento é assunto para explicar a baixa disponibilidade do metal para os processos de metilação.

A adsorção do Hg<sup>2+</sup> (eventualmente produzido) por óxidos hidratados de ferro e manganês é um dos processos mais prováveis de retenção do mercúrio iônico, a exemplo do que ocorre com outros metais pesados (Veiga, 1984; Chao & Theobald, 1976; Davis & Leckie, 1978; Hem, 1977; Krauskopf, 1956).

Devido a grande presença dos óxidos hidratados de ferro (OHF) em todos os ambientes estudados, foram realizados ensaios para se observar a efetividade da adsorção do Hg iônico pelos OHF recém-formados. Pode-se inferir, pelos resultados analíticos, que a coprecipitação de mercúrio iônico com óxidos hidratados de ferro foi da ordem 98%, confirmando as experiências de Krauskopf (1965). Outro teste adicional procurou observar a adsorção de mercúrio iônico pelo

óxido hidratado de ferro já formado. Os resultados analíticos revelaram uma adsorção de 74% do mercúrio adicionado, mostrando que o mecanismo de adsorção posterior do mercúrio é menos efetivo do que a coprecipitação. Os ensaios de adsorção de mercúrio iônico, indicam que, na área, a presença dos óxidos hidratados de ferro e matéria orgânica atuam como eficientes reguladores naturais da concentração do Hg disponível nos ambientes aquáticos. Mesmo quando a probabilidade de ionização do mercúrio possa ocorrer (microambientes oxidantes) os componentes ativos dos sedimentos adsorvem o mercúrio iônico não permitindo que este seja posteriormente metilado.

Os ensaios de incorporação com organismos de áreas não contaminadas e confinados durante 30 e 60 dias sobre rejeitos contaminados mostraram que a assimilação foi praticamente nula.

Estes resultados levam a crer que os mecanismos de fixação, transformação e mobilidade específicos devem estar impedindo, inibindo ou mesmo contendo o mercúrio numa forma inativa no sedimento.

A biota também é um bom indicador da disponibilidade do mercúrio iônico na área. Os resultados analíticos da Tabela 1, não evidenciam qualquer contaminação mercurial em peixes da região. Os moluscos pulmonados situados em cima dos focos contaminados apresentam teores de mercúrio da ordem de  $0,93 \mu\text{g Hg/g}$  peso úmido, contrastando com as espécies de regiões não contaminadas ( $0,04$  a  $0,10 \text{g Hg/g}$ ). Se esta diferença em teores de mercúrio significa um indício de metilação ou de presença de mercúrio inorgânico (excretável) nos organismos, ou ainda incorporação de sedimentos (óxidos hidratados de ferro) com maiores teores de mercúrio isto é objeto de continuidade da pesquisa.

Tabela 1 - Concentração de mercúrio em peixes coletados no Rio Bento Gomes (ponto PE-07) durante a campanha de setembro de 1989. Os resultados são apresentados em  $\mu\text{g}$  de Hg por g de peso úmido.

AMOSTRA (n)	COMPRIMENTO (cm)	PESO (g)	Hg ( $\mu\text{g/g WW}$ )
Cascudo (03)	14 - 20	105 - 225	< 0,04
Pacu (02)	10	35 - 43	< 0,04
Curimata (02)	25 - 28,5	442 - 687	< 0,04
Piranha cinza (01)	12	47	$0,04 \pm 0,06$
Piranha preta (02)	0,9 - 11,5	28 - 50	$0,064 \pm 0,006$
Arraia (01)	14	165	< 0,04
Bico de Pato (01)	40	960	$0,08 \pm 0,02$
Acará (01)	10,5	56	$0,16 \pm 0,03$
Piau (01)	22,5	250	< 0,04
Piranha caju (12)	12 - 17	78 - 200	$0,06 \pm 0,006$

No banco de rejeitos que assoreiam o Tanque dos Padres, realizou-se uma malha de amostragem de  $30 \times 30\text{m}$ , perfurando com trado 89 pontos em uma área de  $62.400\text{m}^2$  [Gercino Domingo]. As análises químicas foram realizadas no laboratório de radioisótopos do Instituto de Biofísica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. A metodologia empregada procurou identificar variações de teores de mercúrio nas frações superiores e inferiores a 200 malhas ( $0,074\text{mm}$ ). As amostras pulverizadas a seco apresentaram melhor homogeneização do mercúrio do que as preparadas a úmido. Após a digestão em água régia as amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor a frio (Malm et al, 1989).

Em todas as áreas levantadas pode-se inferir que o mercúrio esteja incorporado pelos organismos, na sua maioria, numa forma de contato direto com o metal e não através da mobilização da espécie iônica. Tal processo de incorporação deve-se dar através da adsorção

do Hg aos tecidos (brânquias e tegumentos), vísceras e músculos), como também, via alimentação. Levanta-se aqui a hipótese da não ocorrência ainda significativa de metilação e consequente bioassimilação, pois, embora a presença de mercúrio metálico seja mensurável, esse metal não se apresenta biodisponível, visto os resultados de baixa bioacumulação (cadeia trófica). A constatação desse processo demanda estudos de especiação química, diferenciando as diferentes formas de ocorrência e incorporação do mercúrio.

A média encontrada para os rejeitos do Tanque dos Padres é da ordem de 80ppb de Hg, sendo o valor máximo analisado 230ppb de Hg. Os resultados confirmaram a maior atividade química das alíquotas da fração argilosa, na retenção do Hg. A distinção entre Hg litogênico e antropogênico não foi possível devido à ausência de métodos de especiação química que permitam esta diferenciação, mesmo porque os teores obtidos apresentaram-se muito próximos dos níveis de "background" (litológico) inferidos para a região (entre 20 e 100ppb) [Saulo Rodrigues, João Imbassahy & Gercino Domingos].

Mesmo as variações de teores de mercúrio em perfis analisados no Tanque dos Padres, não são significativas e só se correlacionam positivamente com a menor granulometria das amostras analisadas.

Conclui-se então que não foram detectados, até o momento, no banco de rejeitos do Tanque dos Padres, níveis anômalos de concentração de Hg que reportassem à ação antropogênica (garimpo) de contaminação.

## 5. EMISSÃO DE MERCÚRIO PARA A ATMOSFERA

A maioria dos metais está presente na atmosfera em associação com o material particulado, onde a contribuição das fontes naturais (ventos, vulcões, vegetação, sal marinho) é maior do que as fontes antropogênicas. O mercúrio é um dos metais que, devido ao seu

caráter de volatilidade, apresenta seus compostos na atmosfera, nem sempre associados ao material particulado (Salomons e Forstner, 1984).

O fluxo de mercúrio emitido para a atmosfera na fase pré-industrial era de cerca de 25.000t/a, passando para 40.800t/a a partir das atividades antropogênicas (Odum, 1988; Wollast et al., 1975).

A quantificação do mercúrio e seus compostos emitidos para atmosfera tem sido assunto controverso. A Tabela 2 apresenta a estimativa de vários autores cuja discrepância é fruto da avaliação do teor de Hg de cada fonte considerada, assim como do balanço da massa.

Tabela 2 - Estimativas de emissão anual (em milhares de toneladas) de mercúrio para a atmosfera.

REFERÊNCIA	FONTES	
	NATURAL	ANTROPOGÊNICA
Kaiser e Tolg (1980)	52,3 - 181,8	7,6 - 38,0
Clarkson et al. (1984)	30,0	15,4 - 16,5
Lindqvist et al. (1984)	20,7 - 29,3	7,5
Salomons e Forstner (1984)	25,0	11,0
Pfeiffer e Lacerda (1988)	2,7 - 6,0	0,63 - 2,0

As fontes naturais são principalmente: os vulcões, o intemperismo, a vaporização de material do manto terrestre, a transpiração e decomposição vegetal e emanação dos oceanos. Os teores de mercúrio de tipos litológicos e de alguns compartimentos naturais podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Teores médios de Hg em alguns compartimentos naturais.

unidade: Hg(ppb)

	FAIXA		MÉDIA
<b>Rochas Ígneas</b>			
- Ultrabásica	7	- 250	168
- Básicas	5	- 84	28
- Intermediárias	20	- 200	66
- Ácidas	7	- 200	62
- Alcalinas	40	- 1400	450
<b>Rochas Sedimentares</b>			
- Sedimentos recentes	10	- 2000	100
- Arenitos e conglomerados	10	- 300	55
- Folhelhos e argilitos	5	- 300	67
- Folhelhos e carbonáceos	100	- 3250	437
- Calcáreos	40	- 220	40
- Fosfatos			120
<b>Rochas Metamórficas</b>			
- Quartzitos e anfibólitos	30	- 90	50
- Xistos	10	- 1000	100
- Gnaisses	25	- 100	50
- Mármore	10	- 100	50
<b>Minerais Energéticos</b>			
- Turfas	60	- 300	
- Carvões	10	- 8530	
- Carvões em bacias mercuriais	20	- 300000	
- Petróleo	20	- 2000	
- Gás natural	1	- 3	
- Hidrocarbonetos sólidos	2000	- 900000	
<b>Solos</b>			
- Horizonte A (húmico)	200	- 1860	480
- Horizonte B	140	- 605	275
- Horizonte C	150	- 554	263
<b>Águas</b>			
- Chuvas, neve	0,01	- 0,48	0,2
- Rios, lagos	0,01	- 0,1 (1-3)*	0,03
- Rios próximos a jazidas de Hg	0,5	- 100	
- Águas de minas de carvão	1	- 10	
- Oceanos e mares	0,005	- 5 (0,5-3)*	0,1
- Águas subterrâneas	0,01	- 0,01	0,05
- Á. subt. em minas de sulfetos	1	- 1000	
- Águas marinhas costeiras	2	- 15	

Fonte: Jonasson e Boyle, 1979.

\*Fonte: Lindqvist et alli, 1984.

As emissões antropogênicas de maior relevância estão rela-

cionadas com: a) as indústrias produtoras de mercúrio e seus compostos; b) usuários do mercúrio e seus compostos; c) processos pirometalúrgicos e de combustão. No Brasil os dois últimos itens são os maiores responsáveis pela contaminação atmosférica pelo mercúrio.

Pela estimativa de Hasse Ferreira e Appel (1990), cerca de 760t de mercúrio foram consumidas em 5 anos (1985 a 1989) na produção de ouro pelo garimpo; contudo, nem todo esse mercúrio foi emitido para atmosfera, estando parte dele associado aos rejeitos de amalgamação descartados para o ambiente<sup>2</sup>.

A etapa de destilação do amálgama ao ar livre, em frigideiras, representa no Brasil a maior fonte de entrada de mercúrio, utilizado no garimpo, para o meio ambiente, assim como de contaminação ocupacional dos operadores. As retortas aparecem como opção eficiente e segura.

O CETEM tem investigado o processo de retortagem, chegando em 1983, a colocar à disposição do mercado o equipamento denominado Amalgamacet. Recentemente (1989), este Centro desenvolveu outro tipo de retorta com resfriamento ao ar e uma perfeita vedação da rosca do cadinho.

Outra opção criativa é relatada pelo prof. Raphael Hypolito do Instituto de Geociências da USP, onde uma retorta pode ser construída com tubos e conexões de água feitos de ferro fundido.

O mercúrio recuperado na etapa de destilação apresenta cerca de 0,2% Au dissolvido com propriedades de amalgamação superiores ao do mercúrio puro (Sevryukov et al, 1950).

O *bullion* ou esponja, obtido como produto da pirólise do amálgama, contém ainda 1 a 5% de Hg que só é liberado na etapa de fusão do ouro.

<sup>2</sup>Vide Estudos e Documentos nº 13 - Fontes e Usos de Mercúrio no Brasil, de Rui Hasse Ferreira e Edmundo Appel

As casas compradoras de ouro adquirem o metal em forma de amálgamas ou de *bullions*. A fusão e escorificação do metal precioso é feita com maçaricos, à vista do cliente. A exaustão de tais capelas nem sempre protege o operador, além de emitir o mercúrio para o ambiente, freqüentemente, urbano.

Incentivou-se a firma nacional Apliquim para desenvolver um protótipo de capela condensadora de mercúrio. O princípio de funcionamento baseia-se na exaustão localizada (em cima do cadinho de fusão) que encaminha os gases para um trocador de calor e, finalmente, para a atmosfera, passando por um filtro de carvão ativado.

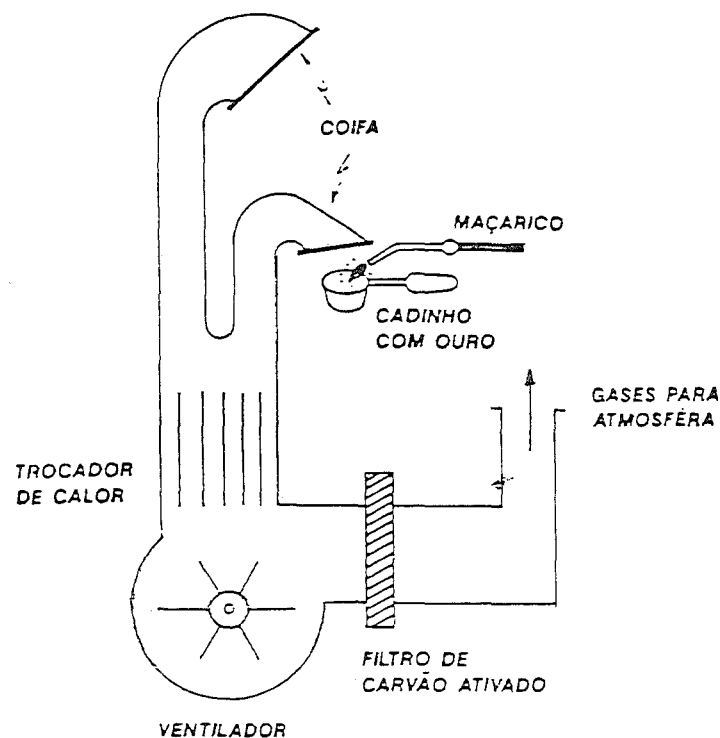


Figura 2 - Esquema da Capela Apliquim C1 para Retenção de Mercúrio Evaporado

É necessário avaliar esse protótipo, instalado em Poconé, através de análises no interior da sala e na saída da exaustão.

É imperativo que seja difundido o uso de capelas com sistemas de recuperação e retenção do mercúrio, assim como procedimentos analíticos expeditos para municiar as secretarias ambientais no controle de efluentes gasosos.

Análises de amostras de ar foram coletadas na cidade de Poconé em regiões periféricas às casas compradoras de ouro. O método de amostragem consistiu em borbulhamento de um volume conhecido de ar, por 4 horas, em soluções ácidas de permanganato de potássio. Os valores de mercúrio encontrados acusaram faixas de não detectado (limite de detecção de  $0,14\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a  $1,68\mu\text{g}/\text{m}^3$  em pontos urbanos situados a 100m da fonte emissora. As amostragens num raio de 450m apontaram conteúdo de mercúrio variando entre não detectado a  $0,17\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Apenas um ponto analisado acusou níveis de contaminação atmosférico ligeiramente superiores ao valor máximo permitido pela Organização Mundial de Saúde para exposição pública,  $1,0\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dentro das casas compradoras de ouro a concentração de mercúrio é de até  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nesses casos a O.M.S. recomenda que a concentração máxima de mercúrio, em ambientes industriais, não ultrapasse  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$  para exposição ocupacional, enquanto a legislação brasileira (Ministério do Trabalho) determina valores máximos de  $40\mu\text{g}/\text{m}^3$  de Hg/ $\text{m}^3$  de ar [Rosane V. Marins; João A. Imbassahy].

Nem só a pirólise de amálgamas é responsável pela emissão de mercúrio para a atmosfera. Os gases provenientes da queima de carvão emitem aproximadamente 3.000t de Hg, segundo estimativa anual global de Kaiser e Tolg (1980), enquanto a combustão de óleo contamina o ar do planeta com até 1.500t de Hg/ano (Clarkson et al, 1984). Os processos pirometalúrgicos, principalmente a fusão e ustulação de concentrados de minérios sulfetados, levam para a atmosfera cerca de 1.000t. de Hg/ano, com variações na avaliação entre 1.500 e 30.000t (Clarkson et al, 1984; Kaiser e Tolg, 1980).

Outro emissor potencial que merece controle e atenção das SEMA's, são os incineradores de lixo. Em todos os casos os lavadores de gases e filtros de carvão ativado, contendo iodo ou sulfeto de cálcio, são equipamentos adequados na minimização da emissão de mercúrio.

## 6. DISTRIBUIÇÃO DE OURO

É distinta a distribuição do ouro associado aos rejeitos que assoreiam o Tanque dos Padres. A declividade natural selecionou uma porção inferior composta de material mais argiloso (80% inferior a 200 malhas) cujo teor médio de ouro representa 0,19g/t. O material da porção superior apresenta, em contrapartida, granulometria grossa (60% superior a 200 malhas) e teores de ouro mais elevados (média de 0,77g/t).

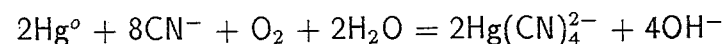
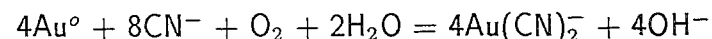
Uma amostra composta dos furos de trado de maiores teores atingiu 0,96g de Au/t. Após simulação de processo gravítico feita em laboratório com líquido denso (bromofórmio) seguida de amalgamação (Veiga, 1989) obteve-se recuperação do ouro da ordem de 10%. A experiência foi repetida retirando-se agora 1200t de material dos mesmos pontos selecionados no banco de rejeitos do Tanque dos Padres. O teor analisado desta amostra foi de 1,2g de Au/t. O processamento deste rejeito seguiu a metodologia utilizada pelos garimpeiros de Poconé sendo operado em duas usinas da região. No balanço geral, o ouro amalgamado obtido representou 11% de recuperação, ou seja 0,13g de ouro por tonelada tratada. Considerando os custos de remoção por retroescavadeira (0,05g de Au/t) e o de transporte (0,07g de Au/t) já se alcança 0,12g de Au/t. Ao acrescentar o custo de processamento, que é por volta de 0,2g Au/t, conclui-se sobre a inviabilidade econômica de se processar estes rejeitos. Alternativas de uso de moinhos de barras ou bolas para favorecer a liberação do ouro, aumentariam ainda mais os custos sem a certeza de retorno econômico, uma vez que a geração de partículas finas seria maior, dificultando a recuperação gravítica [Luiz H. Farid].

## 7. RECUPERAÇÃO DE MERCÚRIO

A possibilidade de extração do mercúrio dos rejeitos de amalgamação atuais e pretéritos (formadores de focos de contaminação) levou o CETEM a instalar em Poconé um laboratório com capacidade para ensaios gravíticos (mesa vibratória, espiral, centrífuga e elutriador). Dos equipamentos testados, a centrífuga apresentou as melhores recuperações de mercúrio, da ordem de 80%. A equipe do Projeto segue na investigação do efeito de centrifugação na recuperação do mercúrio, desenvolvendo um modelamento matemático para controle de parâmetros (tempo, pressão d'água) [Luiz H. Farid, José Eduardo Bicalho, Lauro N. Costa].

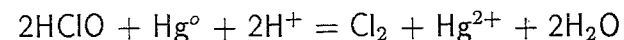
O concentrado atinge teores superiores a 1.000g de Hg/t sendo passível de pirólise ou ataque químico.

Um procedimento alternativo ou complementar à concentração gravítica é a extração hidrometalúrgica do mercúrio. O processo de cianetação pode ser empregado para dissolução do mercúrio e do ouro associado:



A lixívia pode ser cementada com zinco ou ferro ou alumínio, ou ainda adsorvida em carvão ativado seguida de eletrólise, onde se recuperariam os metais de interesse.

Um processo hidrometalúrgico que permite a lixiviação direta do mercúrio é através do uso de hipoclorito ou cloro nascente. Uma das reações envolvidas seria:



A condução dos ensaios laboratoriais, levou a se adotar um sistema de geração de hipoclorito e cloro nascente no seio da polpa de minério, através da eletrólise de NaCl (100g/l) adicionado. Efetu-



ada a separação sólido-líquido, o mercúrio em solução é precipitado através de redução com ferro ou alumínio metálico.

Testes de bancada com rejeitos contaminados com 3 a 112g de Hg/t revelaram a possibilidade de recuperar mais de 95% do mercúrio presente [Vicente P. Souza, Luiz G. Sobral, Ronaldo Santos].

Esse método hidrometalúrgico de eletrooxidação revelou-se eficiente também na recuperação do ouro associado aos rejeitos contaminados, atingindo extrações de 65 a 80%.

Os processos gravíticos, associados aos hidrometalúrgicos, aparecem como uma solução viável, técnica e economicamente, para o tratamento dos rejeitos de amalgamação que hoje são gerados nos garimpos, assim como para os rejeitos pretéritos localizados em focos bem determinados.

Ensaio em maior escala estão sendo realizados no laboratório de campo, em Poconé.

## 8. GARIMPEIROS DE POCONÉ

Os garimpeiros de Poconé mostraram-se extremamente atentos ao que deve ser interpretado como meio ambiente. Isto deve-se, por um lado, ao interesse em continuar o garimpo sem sobressaltos, como os que ocorreram devido ao "fechamento" pelo CONDEMA<sup>3</sup>.

Por outro lado, a mudança constante, inclusive de técnicas e aparatos, é tônica do garimpo. Processar mais minério com índices de aproveitamento de ouro mais elevados é uma das expressões da ênfase na mudança. Essa busca se adequa à instabilidade do garimpo, e é encarada como traço sem o qual o garimpo não seria mais garimpo, e sim uma atividade comum, sem risco previsível.

<sup>3</sup>Vide Estudos e Documentos nº 15 - Repercussões Ambientais em Garimpo estável de Ouro, de Irene Portela

O garimpeiro, grande "vilão" ambiental, reconhece o papel que o mercúrio desempenha na formação dessa imagem negativa. As várias categorias de produtores garimpeiros mostram, assim, vontade de saber e conhecer melhor os efeitos, perigos e comportamentos de um catalisador simbólico tão forte como o mercúrio. Ao mesmo tempo, estão dispostos a "ver" - e, talvez, dependendo dos resultados, a empregar - equipamentos que minorem a circulação do mercúrio. (Num outro nível, o mesmo ocorre em relação ao material estéril que admitem ser um dos responsáveis por assoreamento no que toca ao manejo de grandes massas de "minério").

Um trabalho que está sendo desenvolvido no âmbito do projeto Poconé é, então, o de situar no meio do garimpo equipamentos já conhecidos dos garimpeiros e que minoram os efeitos ambientais - e, é claro, ocupacionais, de saúde - do mercúrio. As capelas aplicam-se à fase de queima final pelas compradoras de ouro. Contrariamente ao que os preconceitos rezavam, a capela que está sendo monitorada foi aceita pelos garimpeiros sem maiores problemas. É evidente que estes devem ter feito seus testes - como qualquer um faria - quanto a possíveis diminuições na quantidade final apurada de ouro. Como não verificaram diminuição... a compradora onde está instalada a capela não tem se queixado de quedas nas ofertas causadas pelo equipamento; ao contrário temos a informação que a clientela aumentou.

Existem enorme variedade de retortas: caras e baratas, sofisticadas umas, sem qualquer durabilidade outras. É muito provável que as mais sofisticadas e caras venham a ser utilizadas por empresários, grandes garimpeiros; ciosos em demonstrar "qualidade ambiental" de seus garimpos, com lavra e beneficiamento fortemente mecanizados. Filãozeiros - categoria de Poconé equivalente à dos barraqueiros - mostraram grande interesse por ver operar retortas e por entender para que e como servem; e, também, por garantir que não há maior retenção de ouro do que na queima dos cadinhos. Até, talvez, porque assim poderão deixar ainda com os moineiros -

os donos de moinhos que beneficiam o cascalho que eles, filãozeiros, retiram - o papel de compradores e donos dos equipamentos pós-lavras. Se não houver maior retenção na retorta do que no cadinho, a "lei da meia" - 50, 40, 30 ou 20% da primeira passada é dos filãozeiros - não estará prejudicada.

Os moinheiros, por seu turno, também querem conhecer; voltados que estão para investir, com risco controlado, em equipamentos de beneficiamento, sua especialidade. É também, sem dúvida, por quererem projetar as mudanças, do lado do meio ambiente e da lei da meia, que um "novo" equipamento, como a retorta, poderá introduzir.

Finalmente, os moinheiros de rejeito - especializados em beneficiar material já antes processado mas ainda com altos teores de ouro, e de mercúrio - não vêem qualquer problema em introduzir mais um equipamento na sua atividade; que encaram como outra qualquer. A avaliação de custo e durabilidade é preponderante na decisão, já que, como investidores - de baixo risco - que são, preocupam-se com o retorno. Menos problemas ambientais - e garantia de mais saúde - é bom; bastando que as retortas se revelem um equipamento seguro, fácil de operar e de manter, durável e sem custo excessivo.

## 9. COMENTÁRIOS FINAIS

A experiência adquirida em Poconé, com uma equipe de cerca de 15 técnicos e especialistas das mais diversas áreas, será de grande proveito para extrapolar suas conclusões para outras áreas impactadas pela mineração garimpeira de ouro.

A centralização dos estudos tecnológicos no problema do mercúrio, procura responder as questões mais cruciais quanto às suas transformações e acumulações nos compartimentos ambientais. Em qualquer caso, a especificidade das condições físico-químicas regidas pela geoquímica regional e afetadas pelas características biológicas, deve ser analisada em maior profundidade, evitando ge-

neralizações sobre o comportamento do metal líquido.

Em Poconé, particularmente, não foi detectado, até o momento, efeito de ionização do mercúrio utilizado no garimpo. Mesmo após a ionização, o mercúrio encontra vários agentes geoquímicos, como os óxidos hidratados de ferro e matéria orgânica, capaz de adsorvê-lo e fixá-lo, dificultando ainda mais a sua disponibilidade para ser metilado. A cinética de ionização, e a adsorção por sedimentos associados a conseqüente metilação, é assunto que deve tomar maior atenção dos técnicos envolvidos com este problema.

É imperativo a difusão de retortas e capelas condensadoras de mercúrio para evitar a principal fonte de emissão desse metal nos garimpos. Da mesma forma é importante municiar as secretarias de meio ambiente de modo a controlar a emissão de mercúrio em todos os compartimentos.

O projeto Poconé ressalta três principais enfoques:

- prevenção e educação - tenta transmitir ao garimpo técnicas e procedimento que previnam a possibilidade de contaminação e poluição pelo mercúrio; diminuição da geração de assoreamentos e turvação das drenagens;

- recuperação de áreas degradadas - desenvolvimento de técnicas de extração do mercúrio do ambiente em locais de contaminação elevada;

- estudo do ciclo biogeoquímico do mercúrio - avaliação das transformações do mercúrio metálico em ambientes tropicais, relacionando com os mecanismos de fixação geoquímica e biológica com sua mobilidade em compartimentos aquáticos, atmosféricos e geológicos.

E, finalmente, deve-se registrar o grande conhecimento adquirido, não apenas no aspecto científico-tecnológico, mas no relacionamento humano com uma realidade, muitas vezes sofrida, mas verdadeira, que é o garimpo.

## BIBLIOGRAFIA

- \* CHAO, T.T. & THEOBALD JUNIOR, P.K. The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econ.Geol.* v.71, p. 1560-9, 1976.
- \* CLARKSON, T.W.; HAMADA, R.; AMIN-ZAKI, L. Mercury. In: *Changing Metal Cycles and Human Health*. [s.l.] Springer-Verlag, p. 285-309, 1984.
- \* DAVIS, J.A. & LECKIE, J. Effects of absorbed complexing ligands of trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, v.12, n.12, p. 1309-15, 1978.
- \* D'ITRI, P.A. & D'ITRI, F.A. *Mercury contamination: a human tragedy*. New York: John Wiley, 1977, p. 85.
- \* FERNANDES, F.R.C. & PORTELA, I.C.M. *Recursos Minerais da Amazônia - Alguns dados sobre situações e perspectivas*. Rio de Janeiro, 1990. (no prelo).
- \* FERREIRA, R.C.H. & APPEL, L.E. *Fontes e Usos de Mercúrio no Brasil*. 1990, p. 67.
- \* HEM, J.D. Chemical Behaviour of Mercury in Aqueous Media. In: *Mercury in the environment*. Washington, 67p., 1970, p. 19-28 (U.S. Geological Survey Professional Paper 713).
- \* JENSEN, S.; JERNELOV, A. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, v.223, p.753-4, 1969.
- \* JONASSON, i.; BOYLE, R.W. The biogeochemistry of mercury. In: *Effects of Mercury in the Canadian Environment*. National Research Council of Canada, p.28-49, 290p., 1979 (pub. n. 16739).
- \* KAISER, G., TOLG, G. Mercury. In: *Antropogenic Compounds*. Berlim, Springer-Verlag, p.1-58, 1980.
- \* KRAUSKOPF, K.B. Factors controlling the concentrations of thirteen metals in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v.9, p.1-32B, 1956.
- \* LINDQVIST, O. Atmospheric mercury: a review. *Tellus*, v.37B, p.136-59, 1985.
- \* MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; BASTOS, W.R.; SOUZA, C.M.M. Utilização do acessório de geração de vapor frio: análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. *Ciência e Cultura*, v.41, p.88-92, 1989.
- \* ODUM, E.P. *Ecologia*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1989, 434p.
- \* SALOMONMS, W.; FORSTNER, U. *Metals in the hydrocycle*. Berlim: Springer-Verlag, 1984. 349p.
- \* SEVRYUKOV, K.; KUZMIN, B.; CHELISCHEV, Y. *General metallurgy*. Moscow: Peace Publishers, 1950. 545p.
- \* TAGGART, A.F. *Handbook of mineral dressing, ores and industrial minerals*. New York: John Wiley, 1976.
- \* UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. *Mercury in the environment*. Washington: 1970, 67p. (Prof. Paper 713).
- \* VEIGA, M.M. Caracterização tecnológica de minérios de ouro. *Bras. Min.*, v.72, p.124-36, 1989.
- \* VEIGA, M.M. Propriedades Geoquímicas da ligação cobre-óxidos hidratados de ferro: um estudo do minério do Salobo 3ª Carajás, PA. Rio de Janeiro, UFF, 1984. 182p. (Tese de Mestrado).
- \* WOLLAST, R.; BILLEN, G.; MACKENZIE, F.T. Behaviour of mercury in natural systems and its global cycle. In: *Ecological Toxicity Research*. New York: McIntyre & Mills ed., Plenum Press, 1975.

---

CONTROLE DA EMISSÃO E RECUPERAÇÃO DE MERCÚRIO EM REJEITOS DE GARIMPO.

Luiz Henrique Farid  
José Eduardo B. Machado  
Antonio Odilon da Silva

RESUMO

- O projeto de Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental, em execução pelo CETEM/CNPq, na região de Poconé - MT, procurou sob esse enfoque conhecer o caminho da contaminação por mercúrio metálico, utilizado na amalgamação de concentrados de ouro, e, a partir desse conhecimento, desenvolver técnicas de recuperação de mercúrio presente nos rejeitos sólidos.
- A centrífuga foi a que mostrou os resultados mais promissores, com recuperações de mercúrio da ordem de 70%.
- A presença da equipe de tratamento de minérios, responsável pelo desenvolvimento dessa área, na região de garimpos, se tornou importante para o levantamento dos parâmetros de operação, das instalações de garimpo e dos reais problemas ambientais desse tipo de mineração.
- Paralelamente aos trabalhos de desenvolvimento de processo, estão sendo executados estudos de identificação de tecnologias adaptáveis aos garimpos e que evitem os impactos ambientais mais graves. Nessa visão, objetiva-se o uso de mercúrio em circuito fechado, recirculação de águas para à instalação de concentração de garimpos, melhor eficiência na recuperação de ouro, etc.

## 1. INTRODUÇÃO

A equipe de tratamento de minérios, na região de garimpos em Poconé-MT, procurou desenvolver processos de recuperação de mercúrio metálico lançado em resíduos sólidos pela atividade garimpeira, na etapa de amalgamação. Os processos de recuperação do mercúrio metálico consistem basicamente em concentração gravítica e/ou hidrometalurgia.

Por outro lado, a equipe vem sugerindo algumas modificações nos processos produtivos do garimpo, objetivando minimizar os impactos ambientais mais relevantes, tais como: a poluição por mercúrio (atmosférica e de resíduos sólidos ou líquidos) e o assoreamento devido à deposição desordenada dos rejeitos produzidos.

## 2. DESCRIÇÃO DO BENEFICIAMENTO MINERAL

A lavra do minério concentra-se principalmente em veios de quartzo e na crosta laterítica de cor vermelha intensa. O minério lavrado manualmente ou por retroescavadeiras destina-se às usinas de concentração, formadas por alimentação em calha, por desmonte hidráulico; moinho de martelos e centrífuga ou calha eventualmente. O concentrado de minerais pesados (entre estes o ouro total ou parcialmente liberado) é destinado à amalgamação para separação do ouro de outros minerais ainda presentes. O processo de concentração gravítica se dá com o consumo de grandes quantidades de água formando polpas que vão de 20 a 40% de sólidos em peso (Figura 1). A porção de minerais leves (argilo-minerais e quartzo) é descartada em barragens artificiais, constituindo o rejeito da concentração gravítica.

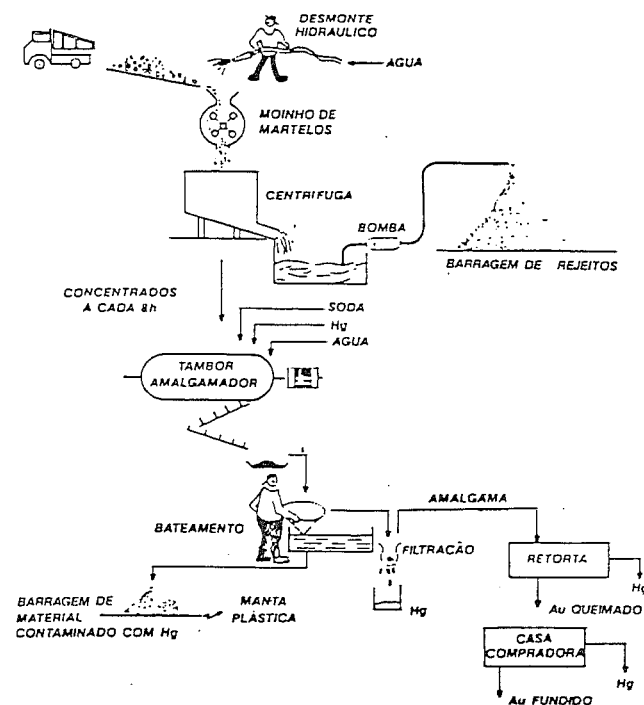


Figura 1 - Fluxograma básico de uma usina de concentração em Poconé

## 3. BALANÇO DE MERCÚRIO NA AMALGAMAÇÃO

A amalgamação é um processo de concentração que baseia-se na formação preferencial de liga do ouro com o mercúrio. Sendo um processo que depende do contato entre os dois metais, é necessário que as superfícies destes estejam expostas e limpas.

As etapas envolvidas no processo de recuperação do ouro com uso do mercúrio podem ser sumarizadas em:

- a) amalgamação em tambor, Ouromatic ou em bateia;
- b) separação do amálgama em calhas e bateia;
- c) filtragem do amálgama para retirada do excesso de mercúrio;
- d) vaporização do mercúrio contido no amálgama (queima) e realizada em retortas ou ao ar livre e
- e) fusão do ouro esponja (*bullion*) com escorificação, realizada nas casas compradoras de ouro.

A amalgamação em tambor rotativo consiste em misturar o concentrado gravítico com o mercúrio metálico, que no caso de Poconé segue geralmente a proporção de 1 de Hg para 100 partes em peso de concentrado. É um dos equipamentos mais eficientes e indicados para a amalgamação, pois possibilita a fixação do tempo de mistura e o controle da proporção de mercúrio e outros reagentes adicionados (ex: soda). O tempo ideal de amalgamação está em torno de 1 a 2 horas, embora se pratique o tempo de 30 minutos em Poconé para evitar a pulverização do mercúrio que possibilita seu arraste para os rejeitos de amalgamação.

O equipamento denominado Ouromatic é formado por um *tromel*, para controle do tamanho de partículas, sendo que a saída do material mais fino (com o mercúrio) pela peneira cilíndrica, destina-se a uma calha para retenção do mercúrio e amálgama. O tempo de contato mercúrio-ouro é dependente da habilidade do operador. Sendo um cilindro vazado, a adição do mercúrio deve ser lenta. O equipamento é bastante ineficiente, devido ao fato de que o tempo de contato entre o mercúrio e as partículas de ouro depende unicamente do operador.

A amalgamação em bateia, é entre os métodos, o mais rudimentar e menos indicado para proceder a amalgamação. Sua ineficiência está na forma manual de operação, e portanto sem controle. As

quantidades de mercúrio adicionadas durante a execução não são controladas, sendo onde ocorrem as maiores perdas de mercúrio, também não existindo um tempo fixo de amalgamação, dependendo este exclusivamente do operador.

A separação do amálgama das outras espécies minerais se processa em duas etapas, quando a amalgamação é realizada em tambores ou no Ouromatic. A primeira separação se dá em calha riflada, sendo retida a grande parte do mercúrio em excesso e amálgama. Esse material retido na calha é finalmente limpo (retirada de minerais pesados que não Au ou Hg) por bateamento em caixas d'água de cimento amianto, ou em açudes resultantes de desvios de drenagens.

A filtragem do amálgama (retirada do excesso de mercúrio não combinado com o ouro) se dá geralmente em panos de algodão. A torção do pano promove a filtragem do mercúrio excedente e retenção do amálgama (sólido) no tecido filtrante

A separação do mercúrio contido, que é cerca de 40% na liga (amálgama), é feita através da queima e conseqüente volatilização, apresentando eliminação do mercúrio contido superior a 95%. Se o processo de queima é feito com uso de retorta e posterior condensação dos vapores mercuriais, cerca de 95% do mercúrio volatilizado são então recuperados. Caso contrário, se a queima se dá ao ar livre, todo o mercúrio volatilizado é emitido para o compartimento atmosférico.

O resultado da queima é um ouro esponjoso contendo metais nobres, cobre e também silicatos em quantidades variáveis, além de mercúrio em pequena quantidade (3 a 5%). Essa esponja é encaminhada às casas compradoras, que promovem a fundição com escorificação. Nessa etapa o mercúrio ainda presente na esponja é praticamente todo volatilizado e emitido para a atmosfera.

O balanço metalúrgico do mercúrio, feito durante o processo de amalgamação em alguns garimpos de Poconé, teve como finalidade

verificar o consumo desse metal e a sua perda para o ambiente; essa perda se dá no arraste para o rejeito, no processo de vaporização do mercúrio na queima do amálgama (no garimpo) e na fundição da esponja (nas casas compradoras).

Foram realizadas medições comparativas em relação ao mercúrio adicionado inicialmente e o posteriormente recuperado em oito garimpos de Poconé.

Os garimpos denominados com as letras A, B, C, D e E, apresentam recuperação do mercúrio do amálgama por retortagem, obtendo, em média, recuperações de mercúrio entre 89,6 e 99,1% em relação ao metal inicialmente adicionado na etapa de amalgamação (Figura 2).

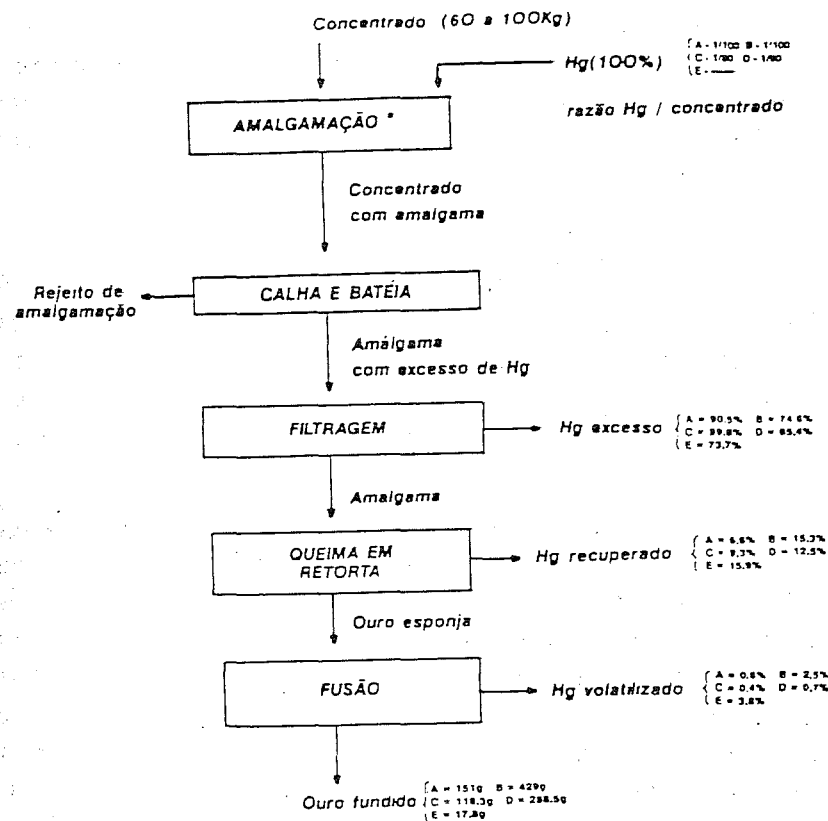


Figura 2 - Balanço metalúrgico de mercúrio em cinco garimpos de Poconé que utilizam retortas na queima de amálgamas.

Obs: Garimpo A e B utiliza tambor amalgamador  
Garimpo C e D utiliza Ouromatic  
Garimpo E utiliza amalgamação de bateia

Os garimpos A e B utilizam tambor amalgamador, operando 30 minutos com adição de cerca de 1kg de Hg para 100kg de concentrado.

Analisando esses dois garimpos, cujos processos de amalgamação são semelhantes, verificou-se que o garimpo A apresentou uma perda de 2,9% do mercúrio adicionado, enquanto o garimpo B perdeu 10,2%. Essa perda se dá no arraste de mercúrio para o rejeito, na ineficiência do processo de retortagem e na volatilização ocorrida no processo de fundição das casas compradoras. A quantidade de ouro produzida nesses garimpos foi de 151g para o garimpo A e 429g para o B. Quando se faz a relação entre mercúrio perdido para o ambiente (Hg inicial - Hg recuperado na filtragem - Hg recuperado na retortagem) e o ouro produzido, chega-se a valores de 0,20 Hg:1 Au e 0,26 Hg:1 Au para os garimpos A e B respectivamente.

Caso a quantidade de ouro produzido pelo garimpo B fosse igual ao do garimpo A, essa relação de mercúrio perdido para o ouro produzido seria de 0,75 para o garimpo B, no lugar de 0,26. Isso ressalta que o índice normalmente utilizado para mostrar a eficiência de amalgamação (perda de mercúrio: ouro produzido) não reflete a realidade do potencial de perda de mercúrio para o ambiente. É um índice que conduz apenas à avaliação estatística do consumo global de mercúrio nos garimpos de ouro. Os garimpos C, D, E, F, G e H apresentam para a relação mercúrio consumido/ouro produzido, respectivamente os valores: 1,12; 0,89; 0,86; 0,57; 0,64 e 0,62. Para estes garimpos a porcentagem de mercúrio perdida para o ambiente em relação ao mercúrio adicionado inicialmente é, por sua vez, de: 10,1% para C; 14,7% para D; 26,1% para E; 23,9% para F; 0,9% para G e 49,0% para H. Isso ressalta a impropriedade da relação supra citada para avaliação das perdas totais do mercúrio.

A maior perda de mercúrio observada nos garimpos que utilizam retortas é atribuída ao garimpo E (10,4% de Hg perdido), o que provavelmente está relacionado à dispersão do mercúrio para o re-

jeito, devido ao processo de amalgamação em bateia.

Ao observar estes cinco garimpos, nota-se que as maiores perdas de mercúrio ocorreriam caso as retortas não fossem utilizadas. Do mercúrio consumido (Hg inicial - Hg recuperado na filtragem), cerca de 70% são volatilizados na queima do amálgama, podendo ser ou não recuperados. Os restantes 30% são perdidos na volatilização nas casas compradoras (10%) ou por arraste nos rejeitos de amalgamação (20%).

Os rejeitos de amalgamação apresentam teores de mercúrio extremamente variados, situando-se entre 80 e 200ppm Hg.

Os garimpos F, G e H não utilizam retortas para recuperação de mercúrio na fase de queima dos amálgamas. A única parcela de mercúrio recuperado corresponde ao filtrado no pano, que foi medida em relação ao mercúrio inicialmente adicionado, resultando em perdas de: 24% para o garimpo F, 0,9% para o G e 49% para o H (Figura 3).



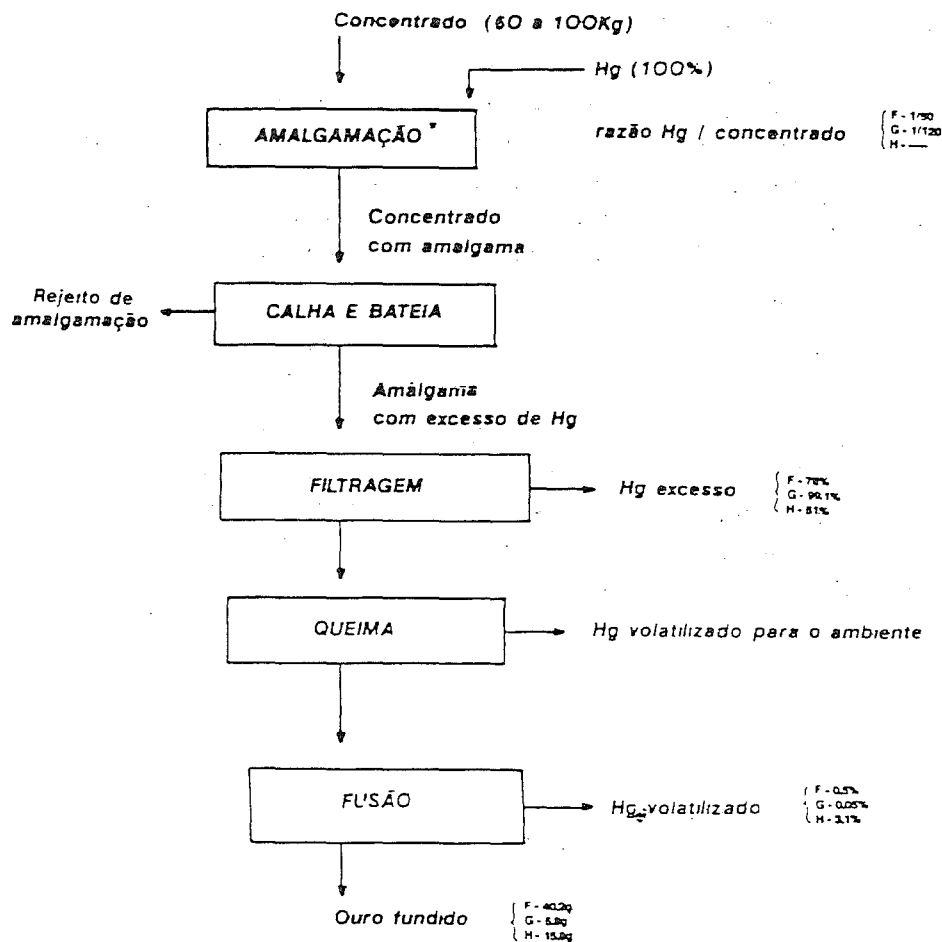


Figura 3 - Balanço metalúrgico de mercúrio em três garimpos de Poconé que não utilizam retortas na queima de amálgamas.

Obs: Garimpo F utiliza tambor amalgamador  
 Garimpo G utiliza Ouromatic  
 Garimpo H utiliza amalgamação em bateia

No caso do garimpo G, a pequena perda de mercúrio se deve, talvez, ao fato da baixa produção de ouro no concentrado gravítico (5,8g Au recuperados). Essa produção de ouro mostra que o garimpeiro, por desconhecer as características (teor de Au, granulometria, etc.) do minério alimentado na usina efetua, as vezes, operações de concentração economicamente inviáveis: recuperação de 0,04g Au/tonelada de minério alimentado.

Em levantamentos sistemáticos feitos junto a casas compradoras de ouro em Poconé, pode-se afirmar que, na grande maioria dos casos, quando elas compram esponja de ouro e não amálgama, a redução de massa durante o processo de fusão e escorificação atinge um máximo de 5%. Nessa diferença estão presentes metais ferrosos, silicatos e mercúrio.

#### 4. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE MERCÚRIO METÁLICO EM REJEITOS DE AMALGAMAÇÃO

Pela peculiar característica do mercúrio que, quando na forma metálica ( $Hg^0$ ), apresenta-se líquido à temperatura ambiente, este sofre pulverização quando submetido aos choques mecânicos dos processos de amalgamação e em parte transforma-se em gotículas facilmente carregadas para os rejeitos.

Como visto no item anterior, somente o concentrado entra em contato com o mercúrio para recuperação do ouro contido. A redução da massa no processo de concentração gravítica pode chegar a proporções da ordem de 1:1000 até 1:2000 entre concentrado e o minério alimentado, sendo essa relação expressa em peso.

Com isso, o que se verifica em atividades pretéritas de garimpos (abandonados) é a presença de pequenos focos com materiais de alto teor de mercúrio metálico (locais de resumo). Os grandes depósitos de rejeito de concentração gravítica apresentam apenas

contaminações residuais de mercúrio. Em Poconé, no Tanque dos Padres, o material contaminado por mercúrio metálico (rejeitos de amalgamação) é encontrado em açudes periféricos, sendo que o depósito de rejeitos de concentração, o de maior volume, apresenta teores de mercúrio pouco acima dos limites naturais.

Para a recuperação do mercúrio metálico presente nesses "focos de contaminação", foram estudados inicialmente os processos de recuperação gravítica por serem geralmente de baixo custo, não consumirem insumos químicos e apresentarem maior facilidade operacional.

Numa primeira etapa foram testados alguns equipamentos básicos de concentração gravítica (mesa vibratória, espiral de Reichert, centrífuga Knelson). Com a conclusão desses testes, a centrífuga Knelson ofereceu o melhor comportamento na relação teor/recuperação.

O melhor desempenho desse equipamento (recuperação da ordem de 70% e teores de aproximadamente 1%) se deve à boa performance desse equipamento na recuperação das frações finais de mercúrio, formadas pelos choques mecânicos e pela atrição dos sedimentos sólidos.

O segundo passo foi a implantação de uma usina piloto nas proximidades do "Tanque dos Padres", em Poconé, onde o CETEM/CNPq mantém seu Posto Avançado.

A usina piloto consiste basicamente em:

- alimentador de correia para sólidos;
- concentrador centrífugo;
- entrada de água para fluidização, através de bomba de alta pressão;
- manômetros para controle de água de fluidização e de empolpamento;
- amostrador de polpa contínuo e por derivação;
- classificador espiral e

- hidrociclone.

Essa planta piloto (Figura 4) visa atender dois objetivos principais, quais sejam, a otimização dos resultados de concentração do mercúrio metálico, anteriormente obtidos com levantamento de parâmetros operacionais, e a separação de sólidos do rejeito objetivando a recirculação de água para o circuito.

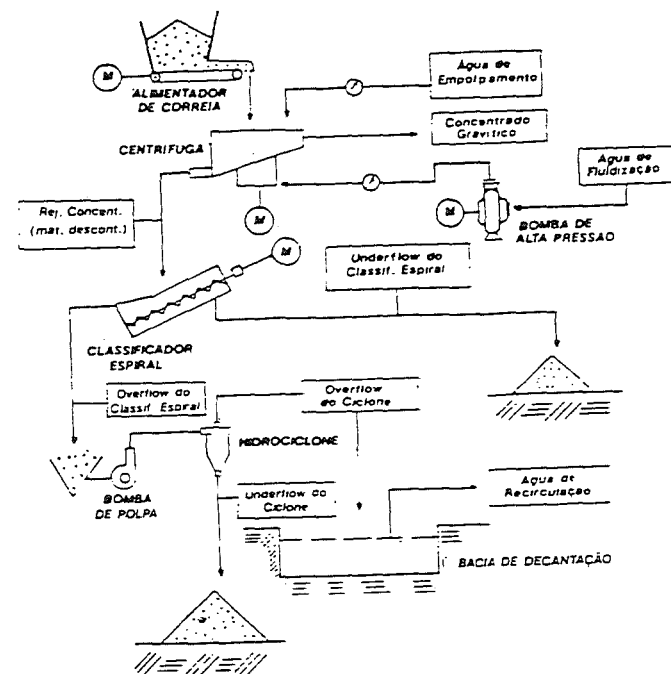


Figura 4 - Usina piloto - Desenho esquemático

Para execução dos ensaios previstos nessa fase foram exploradas 80t do "Foco da Transpantaneira", denominação de um antigo local de resumo (separação do amálgama dos minerais restantes). O material apresentou teor médio de 6,5ppm de Hg, sendo desagregado e posteriormente homogeneizado em pilha alongada.

Em análises preliminares, usando um processo de análise química

semiquantitativa (colorimetria), obteve-se resultados que confirmaram os da primeira fase de testes.

Já se pode definir, embora os ensaios estejam na presente data ainda em execução, que o processo de recuperação por centrífugas se mostra capaz de recuperar uma parte significativa do mercúrio presente nos rejeitos.

Se houver a opção de recuperar o mercúrio metálico presente no concentrado, este poderá ser recuperado por retortagem (em estudo) ou pelo processo hidrometalúrgico desenvolvido pelo CETEM/CNPq, que consiste em técnica eletrolítica para oxidação de polpa em salmoura, gerando NaOCl para solubilização do mercúrio metálico.

A visão sobre recuperação de mercúrio contido em resíduos sólidos deve estar ligada à descontaminação, o que o processo gravítico poderá vir a executar, e não à recuperação de mercúrio com finalidade econômica.

## 5. MODIFICAÇÃO TECNOLÓGICA NOS PROCESSOS PRODUTIVOS DO GARIMPO

Além da lavra que, por não ter conhecimentos prévios e seguros da geologia, promove uma mineração errática, eventualmente escavando lugares estéreis, o maior problema ambiental do garimpo é a deposição desordenada de rejeitos de concentração em bacias instáveis e de grandes proporções.

O conhecimento geológico da região é um problema de decisão da política mineral brasileira e de execução demorada.

Quanto ao problema das barragens, o que se observa, atualmente, é que em Poconé são destinados rejeitos às barragens com 20 a 30% de sólidos em volume. A consequência direta desse fato é o tamanho dessas barragens pelo grande volume de água incorpo-

rada aos rejeitos.

Na usina piloto, descrita anteriormente, consegue-se uma boa separação (cerca de 70%) de sólidos do rejeito de concentração gravítica do mercúrio, com o uso em seqüência de um classificador espiral e hidrociclone. O processo de recuperação de mercúrio ou ouro, por serem similares, permite concluir que a mesma separação de sólidos poderia ser obtida nos rejeitos de concentração de minérios auríferos.(Figura 4).

A opção de transportar essa solução para o garimpo esbarra na impossibilidade de controle das taxas de alimentação de sólidos e água, nas usinas de concentração dos garimpos de Poconé, que utilizam o desmonte hidráulico manual na alimentação e, portanto, sem controle. Outro ganho importante, além da redução das barragens de rejeito, seria a recuperação de água para recirculação nas usinas; o que implica, além da economia de custos no bombeamento de água, em benefícios ambientais, por diminuir a captação de água nova das drenagens naturais da região.

Em Poconé usa-se a forma geométrica das barragens (circulares e com descarte em seqüência) procurando obter água com percentual baixo de sólidos para recirculação. Nos garimpos que fazem uso dessa técnica, observa-se que o percentual de água recirculada é baixo (em torno de 10%), e justificado por testes de sedimentação executados que mostram, através do cálculo da área unitária de espessamento, ser necessária uma grande extensão de barragem para separação de sólidos/líquidos em percentuais maiores. A grande presença de argilominerais nos minérios auríferos e, por consequência, nos rejeitos, se deve à ocorrência superficial dessas jazidas e, portanto, pertencentes a solos ou rochas intemperizadas (características de jazimentos secundários de climas tropicais).

## 6. CONCLUSÕES

Os impactos ambientais provenientes da atividade garimpeira, derivam principalmente:

- da dispersão do mercúrio metálico, usado na amalgamação, para o meio ambiente;
- da lavra desordenada, por não possuir prévios conhecimentos de geologia regional e
- do assoreamento de drenagens naturais.

Quanto ao primeiro ponto, dispersão de mercúrio para o ambiente, a ação dos órgãos responsáveis deverá ir no sentido de conseguir:

- obrigatoriedade de uso de retortas para recuperação do mercúrio volatilizado na queima do amálgama;
- confinamento seguro do material contaminado (rejeito de amalgamação) para posterior tratamento e
- atuação junto às casas compradoras para a aquisição de equipamentos de proteção ocupacional e ambiental (ex: capelas), evitando, assim, a dispersão de mercúrio em ambientes urbanos.

Quanto aos impactos ambientais advindos da lavra e deposição dos rejeitos de concentração, deverão, pela sua complexidade, ser objeto de estudos mais profundos.

No caso da lavra haveria necessidade do desenvolvimento e melhor compreensão dos jazimentos onde atuam garimpos, dependendo disso de decisão política, por não haver no setor capacidade financeira de investimento em pesquisa mineral. Já os impactos devidos à deposição de rejeitos, poderiam ser atenuados, pela aplicação de tecnologias disponíveis, que passariam somente por um processo de adaptação. A aplicação destas tecnologias implicará, porém,

em investimentos que o garimpo deverá fazer, por decisão própria (diminuição de custos na captação de água) ou por determinação de órgãos ambientais.

Todas modificações relacionadas ao aumento de eficiência tecnológica - no que se refere a ganhos ambientais, sociais e econômicos - passam primeiramente pela criação de normas para a atividade e reconhecimento de sua importância produtiva.

Além disso, o CETEM/CNPq, no decorrer deste trabalho piloto, pode estabelecer as seguintes prioridades de trabalho:

- necessidade de proximidade com a atividade garimpeira, para melhor compreensão do seu processo produtivo;
- repasse de tecnologias (inclusive com o treinamento de pessoal) a órgãos municipais ou estaduais diretamente ligados à atividade garimpeira local;
- criação de normas que compatibilizem a atividade garimpeira com a preservação ambiental;
- alterações tecnológicas no modo de produção do garimpo, evitando, assim, impactos ambientais, que posteriormente implicam em recuperações de execução complexa e que exigem grandes investimentos e
- análise e execução dos projetos ambientais, nas áreas de garimpo, de forma multidisciplinar e através do consorciamento de várias instituições científicas.

Durante a execução do Projeto Poconé pelo CETEM/CNPq, essas idéias amadureceram, resultando em convênios com instituições e órgãos do estado do Mato Grosso e do País. No que se refere a equipe de tecnologia mineral, o aporte de conhecimento de outras áreas (ciências sociais, geologia, química etc.) foi de vital importância para compreensão do garimpo e para orientar de forma correta os estudos.

## BIBLIOGRAFIA

- \* ALMEIDA, F.F.M. Geologia do Centro-Oeste. 1964.
- \* BURT, R.O. Gravity concentration technology. 1984.
- \* CETEM/CNPq. Relatório anual de desenvolvimento de tecnologia ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1989.
- \* HUMBLE, J.V. Modern mercury amalgamation manual. 1987.
- \* SOUZA, V.P. Descontaminação de rejeito de garimpo contendo mercúrio pelo processo de eletrooxidação. In: FOREST'90. (no prelo)
- \* VEIGA, M.M. & FERNANDES, R.C.F. Poconé: um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo. In: FOREST'90 (no prelo)

## CAPÍTULO 3

---

### DISPERSÃO DE MERCÚRIO EM UMA DRENAGEM AFETADA POR REJEITOS DE ATIVIDADE GARIMPEIRA EM POCONÉ, MATO GROSSO

Luiz Drude de Lacerda

#### RESUMO

No Município de Poconé, Mato Grosso, a distribuição de mercúrio foi estudada num pequeno córrego que drena rejeitos produzidos em 10 anos de atividade de garimpos de ouro.

As concentrações de mercúrio em sedimentos variaram de <0,02ppm a 0,18ppm. As maiores concentrações ocorreram nas proximidades do depósito de rejeitos. Na água, as concentrações de mercúrio estiveram sempre abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado (<0,04ppb). Amostras de sedimentos em suspensão coletadas antes, durante e depois de chuvarada, mostraram uma anomalia de Hg, 0,61ppm, na amostra coletada 30 minutos após o evento. As concentrações de mercúrio dissolvido, no entanto, permaneceram abaixo do limite de detecção.

Dentre os organismos estudados, os moluscos foram aqueles que acumularam concentrações moderadamente elevadas de Hg, não tendo sido o mesmo observado em macrófitas e peixes. As concentrações de Hg em moluscos estiveram dependentes do tamanho dos mesmos, sendo os indivíduos maiores portadores de concentrações mais elevadas.

Conclui-se que o mercúrio encontrado nos rejeitos apresenta baixa mobilidade, resultando numa restrita contaminação da área e em baixas concentrações de Hg na biota.

## 1. INTRODUÇÃO

O mercúrio é correntemente usado nos garimpos de ouro espalhados por diversas regiões da Amazônia Legal, principalmente Pará, Mato Grosso, Roraima, Rondônia, Goiás e Amapá. De acordo com estimativas recentes, de 90 a 120 toneladas de Hg são liberadas anualmente nessas regiões (Pfeiffer e Lacerda, 1988).

A região de Poconé está situada na porção norte do Pantanal, onde ocorre a transição do ambiente típico de cerrado, para as planícies freqüentemente preenchidas por lagos e baías, portanto uma região de grande importância ecológica.

O aporte de Hg para o ambiente se dá diretamente associado com os rejeitos do processo de amalgamação, e também via deposição atmosférica do mercúrio emitido pela queima de amálgama Au-Hg.

Altas concentrações de Hg, de até algumas unidades de ppm, são encontradas nos depósitos de rejeitos com distribuição incerta, e freqüentemente sujeitos à lixiviação e ao intemperismo por parte das drenagens e chuvas locais, caracterizando uma fonte potencial de contaminação.

Este estudo é parte do projeto Poconé - Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental, que visa investigar a questão do mercúrio na região.

Relata-se aqui a distribuição e mobilização do Hg em água, sedimentos e biota aquática (macrófitas, moluscos e peixes) na drenagem de um depósito de rejeitos típico da área, o "Tanque dos Padres", a fim de se avaliar a potencial disponibilidade do Hg para a contaminação dos ecossistemas locais.

## 2. ÁREA DE ESTUDO

O "Tanque dos Padres" situa-se na cidade de Poconé (Longitude 50°07'32" e Latitude 16°15'43"), aproximadamente a 100km de Cuiabá, capital do Estado de Mato Grosso. O depósito possui 300.000m<sup>3</sup> de rejeitos e um lago artificial com 2ha de área, numa bacia de drenagem de aproximadamente 500 ha.

Os rejeitos são drenados por um pequeno córrego com vazões variando de 16 a 35 l/s, dependendo da estação. Durante chuvas fortes a turbidez da drenagem atinge até 70mg/l. Durante a maior parte do ano, entretanto, a carga de sólidos em suspensão é de somente 5mg/l (CETEM, 1990).

O ambiente aquático local é caracterizado por pequenos córregos drenando planícies inundadas, dotadas de pequenos lagos permanentes e sazonais, que assumem uma importante função na retenção de sedimentos produzidos pela erosão dos rejeitos. Esses corpos d'água são dominados por macrófitas, fixas ou não ao substrato, sendo uma das espécies dominantes a *Potenderia lanceolata* Nutt. O molusco *Ampullarius* sp., é o mais freqüente em toda a drenagem.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de água, sedimentos, macrófitas, moluscos e peixes foram coletados ao longo da drenagem do "Tanque dos Padres", até o ponto em que esta atinge as planícies inundadas características do Pantanal.

As amostras de água foram coletadas em frascos de polietileno de 500ml, previamente lavados com HCl, e preservadas através da adição de 2ml de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,01% e 2ml de ácido nítrico concentrado. Os sedimentos superficiais (0 a 5cm) foram coletados em intervalos centimétricos com amostrador de acrílico nos sedimentos

de fundo de córregos e pequenos lagos. As amostras foram congeladas no campo para o transporte. No laboratório as amostras foram peneiradas ( $<74\mu\text{m}$ ) e secas a  $50^\circ\text{C}$ . Subamostras de 2g-peso seco foram digeridas em 20ml de "água régia" por 5 minutos a  $60^\circ\text{C}$  em sistema fechado.

A preservação e tratamento das amostras seguem a rotina descrita por Iskandar (1972) e Hinton et al (1987), com pequenas modificações como proposto por Malm et al (1989).

No efluente principal do depósito de rejeitos (ponto MA-08; Figura 1) amostras de água foram coletadas por 48 horas durante fortes chuvas e filtradas em filtros millipore ( $0,45\mu\text{m}$ ). Foram analisadas as frações particulada e dissolvida, conforme o procedimento acima descrito.

Macrófitas (*Potenderia lanceolata Nutt*) e moluscos (*Ampullarius sp.*) foram coletados manualmente ao longo de toda a drenagem. Tomou-se a precaução de coletar moluscos do mesmo tamanho, visto que é um importante fator sobre as concentrações de Hg (Mohleberg e Riisgard, 1988). No lago que preenche o depósito de rejeitos, 60 indivíduos de diferentes tamanhos foram coletados e distribuídos em cinco classes de tamanho de modo a se estudar a variabilidade entre elas. Os peixes, contudo, foram coletados somente no rio Bento Gomes, visto que muitas espécies não ocorrem nos pequenos córregos. Doze indivíduos predadores (*Serrasaulus natterii*, piranha) de diferentes tamanhos também foram coletados, para se estudar a variabilidade intraespecífica das concentrações de Hg.

Todas as amostras biológicas foram lavadas no campo, acondicionadas em sacos plásticos e congeladas para o transporte. No laboratório, as macrófitas foram secas a peso constante ( $50^\circ\text{C}$ ), enquanto que o tecido muscular dos peixes e o tecido mole dos moluscos foram digeridos sem prévia secagem. As amostras biológicas foram digeridas a  $60^\circ\text{C}$  com ácido sulfúrico concentrado e peróxido

de hidrogênio. Após resfriamento as amostras foram oxidadas com 5% de  $\text{KMnO}_4$  e 5% de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  por 24 horas, de acordo com Agemian e Chau, (1978).

Todas as análises de Hg foram feitas utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica (Varian Techtron AA-1475) com geração de vapor a frio (Varian VGA-76). A reprodutibilidade e sensibilidade das análises foram determinadas através de análises em triplicata e análises com padrões de referência (Malm et al, 1989). O limite de detecção do método foi determinado de acordo com Slavin et al (1972) e Hinton et al (1987), alcançando  $0,04\mu\text{g/l}$  para água;  $0,02\mu\text{g/g}$  para sedimentos;  $0,04\mu\text{g/g}$  - peso úmido para peixes e moluscos e  $0,04\mu\text{g/g}$  - peso seco para plantas.

Em todos os pontos de amostragem foram medidas as variáveis da água, pH, Eh, condutividade elétrica e temperatura, usando-se eletrodos portáteis.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais parâmetros físico-químicos e as concentrações de Hg na água e em sedimentos estão apresentados na Tabela 1. A água em toda a drenagem mostrou-se ligeiramente ácida (pH = 6,5 a 6,9); oxidante (Eh = + 136 a + 283mV); quente ( $27$  a  $31^\circ\text{C}$ ) e condutividade de baixa a média ( $55$  a  $159\mu\text{s/cm}$ ). Esses valores são típicos dos corpos d'água na região (Silva e Pinto Silva, 1989). As concentrações de mercúrio na água estiveram sempre abaixo do limite de detecção do método ( $<0,04\text{ppb}$ ), independente da distância relativa ao depósito de rejeitos.

**Tabela 1** - Principais características físico-químicas da água (média de 5 determinações) e concentração de Hg em águas e sedimentos (média de 3 subamostras) na drenagem do Tanque dos Padres.

PONTO	T °C	pH	EH mV	COND. $\mu\text{g}, \text{cm}^{-1}$	Hg ÁGUA (ppb)	Hg (SEDIMENTO) (ppm)
MA-08	30	6,7	136	95	< 0,04	0,18
FL-05	30	6,9	275	112	< 0,04	0,06
VA-04	31	6,7	243	119	< 0,04	0,12
FA-03	28	6,5	255	84	< 0,04	0,11
OL-02	28	6,6	258	90	< 0,04	0,08
CA-01	28	6,8	263	55	< 0,04	< 0,02
PE-07	27	6,8	283	159	< 0,04	< 0,02
DO-06	29	6,8	267	135	< 0,04	0,04
PT-11	28	6,5	266	102	< 0,04	< 0,02

Em sedimentos ocorre um nítido gradiente das concentrações de Hg, com a maior concentração (0,18ppm) associada às proximidades do depósito de rejeitos, decaindo à medida que se afasta do mesmo, até atingir valores menores que 0,02ppm.

As concentrações de mercúrio nos sedimentos da drenagem do "Tanque dos Padres" são menores que aquelas concentrações consideradas médias em sedimentos lacustres superficiais de regiões temperadas, 0,33ppm (Andren e Nriagu, 1979), onde os corpos d'água estão sujeitos à contribuição atmosférica de Hg de origem antropogênica (Nriagu, 1979). Essas concentrações, entretanto, são ligeiramente maiores que os valores de *background* encontrados em áreas temperadas, de 0,01ppm (Evans, 1986), embora valores mais baixos sejam encontrados em sedimentos mais afastados do depósito de rejeitos (ponto PT-11). Portanto, são difíceis as comparações com regiões temperadas, caracterizadas por um forte desenvolvimento industrial e freqüentemente com mineralizações de Hg.

Uma comparação das concentrações de Hg em água e sedimentos

encontrados neste estudo e aquelas relatadas para outras regiões de garimpos de ouro está mostrada na Tabela 2. As concentrações em água e sedimentos do "Tanque dos Padres" são consideravelmente mais baixas que em outras áreas contaminadas, em particular na região amazônica.

**Tabela 2** - Concentração de mercúrio em águas e sedimentos da drenagem do Tanque dos Padres comparadas com outras áreas de garimpo de ouro.

LOCAL	Hg EM SEDIMENTOS (ppm)	Hg EM ÁGUA (ppb)	AUTOR
Rio Madeira, Amazonas	0,05 - 0,28	< 0,04 - 0,46	Lacerda et al (1987)
Rio Mutum Amazonas	0,21 - 19,8	0,20 - 8,60	Pfeiffer et al (1989)
Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro	0,30 - 0,90	0,04 - 0,48	Pfeiffer et al (1989)
Rios não contaminados - Amazonas	< 0,02	< 0,04	Pfeiffer et al (1989A)
Rios não contaminados no mundo	< 0,30	< 0,01	Salomons and Forstner (1984)

Contudo, as concentrações de Hg encontradas neste estudo são ligeiramente maiores que aquelas encontradas em rios amazônicos não contaminados.

A Tabela 3 apresenta as concentrações de Hg em água e sedimentos em suspensão, assim como os principais parâmetros físico-químicos da drenagem durante chuvas. As principais alterações ocorreram nos valores de pH, Eh e total de sólidos em suspensão (TSS), assim como nos valores de Hg em sedimentos em suspensão.



A água tornou-se progressivamente mais ácida e oxidante, e a carga sólida em suspensão aumentou 10 vezes em relação às condições de seca. Concentrações de Hg nos sedimentos em suspensão subiram de <0,02ppm para 0,61ppm, embora nenhuma modificação tenha sido observada nas concentrações de Hg dissolvido. Esses resultados mostram a capacidade das chuvas de lixiviar sedimentos argilosos enriquecidos de Hg, sugerindo que a erosão seguida do transporte de Hg associado a partículas finas é o principal mecanismo para a contaminação do sistema de drenagem. Entretanto, conforme sugerido pelo gradiente de concentrações de Hg em sedimentos, a carga sólida suspensa, rica em Hg, deposita-se nas proximidades dos rejeitos, tornando a contaminação por Hg muito restrita.

Tabela 3 - Principais parâmetros físico-químicos e concentrações de Hg durante uma chuvarada.

TEMPO	VAZÃO l/s	T	pH °C	EH mV	COND.	TSS $\mu\text{g},\text{cm}^{-1}$	Hg DIS. (ppb)	Hg PART. (ppm)
24 h	16,8	32	6,8	280	72	6,0	< 0,04	—
30 min	16,7	32	6,9	260	71	6,0	< 0,04	< 0,02
+ 10 min	22,5	32	5,2	430	72	8,0	< 0,04	0,17
+ 30 min	23,0	31	5,1	420	72	66,0	< 0,04	0,61
+ 4 h	20,1	28	7,5	90	71	9,0	< 0,04	—
+ 24 h	18,0	33	7,0	230	71	6,0	< 0,04	< 0,02

Siegel et al (1985) e Mudroch e Clair (1986) encontraram o mesmo padrão de distribuição do mercúrio em águas que drenam depósitos de rejeitos no Canadá. Eles também sugeriram que a contaminação de sedimentos se deve ao transporte de deposição dos sedimentos em suspensão, e que são intensamente poluídos localmente, mas as espécies poluentes têm uma baixa mobilidade (Siegel et al, 1985). Portanto nota-se que os resultados obtidos neste estudo representam um padrão de distribuição típico de depósitos de rejeitos contendo mercúrio, e que este apresenta baixa mobilidade com seu transporte associado a partículas em suspensão. Assim, o

controle da erosão dos rejeitos pode ser uma medida eficiente na prevenção da contaminação de mercúrio em áreas circunvizinhas.

A Tabela 4 mostra as concentrações de Hg em macrófitas, *P. lanceolata*, coletadas ao longo da drenagem do "Tanque dos Padres". Os resultados apresentam baixas concentrações de Hg, mesmo nos pontos próximos aos rejeitos, não tendo sido encontrada nenhuma relação entre as concentrações em sedimentos e macrófitas.

Tabela 4 - Concentração de Hg nas macrófitas *Potenderia lanceolata*, drenagem do Tanque dos Padres (valores médios de 5 amostras em  $\mu\text{g}/\text{g}^{-1}$  peso seco).

PONTO	RAIZ	FOLHA	SEDIMENTO
MA-08	0,03 +/- 0,01	0,14 +/- 0,13	0,18
VG-04	0,10 +/- 0,01	0,05 +/- 0,07	0,12
FA-03	0,05 +/- 0,02	0,07 +/- 0,01	0,11
OL-02	0,06 +/- 0,01	0,08 +/- 0,04	0,08
CA-01	—	0,10 +/- 0,08	< 0,02
PT-11	0,05 +/- 0,03	0,07 +/- 0,02	< 0,02
BG-10	0,11 +/- 0,09	0,09 +/- 0,02	0,08

As macrófitas absorvem mercúrio na forma de íon  $\text{Hg}^{2+}$  e apresentam fatores de concentração (solo-Hg/planta-Hg) variando de 0,1 a 10, dependendo dos níveis de Hg encontrados no ambiente. Em geral os maiores fatores de concentração são encontrados em ambientes apresentando baixas concentrações de Hg (Siegel et al, 1987).

Encontrou-se os maiores fatores de concentração folha/sedimen-

to em sedimentos com baixas concentrações de Hg; entretanto, a grande variabilidade dos dados não permite uma discussão mais detalhada.

As baixas concentrações encontradas em locais próximos aos rejeitos sugerem que o mercúrio transportado está fortemente associado aos sedimentos em suspensão, o que poderia mantê-lo sob forma não disponível para as macrófitas. Resultados similares têm sido encontrados em macrófitas fixas que ocorrem em rejeitos contaminados com mercúrio (Lane et al, 1988).

Poucos dados existem na literatura tratando dos índices de mercúrio em macrófitas que habitam áreas afetadas por rejeitos de mineração de ouro. Martinelli et al (1988) relatou os índices de mercúrio em três espécies de macrófitas no rio Madeira, uma bacia hidrográfica altamente contaminada da Amazônia brasileira (Pfeiffer et alii, 1989). Foram encontrados resultados similares para macrófitas fixas. Entretanto, concentrações de até  $1,04 \mu\text{g/g}$  - peso seco foram obtidas em plantas flutuantes, provavelmente como resultado da retenção de material particulado. Macrófitas aquáticas que crescem em rejeitos de mineração de ouro no Canadá mostraram concentrações de mercúrio variando de  $0,18$  a  $0,55 \mu\text{g/g}$ ; entretanto, ao analisar-se a concentração de Hg somente nas raízes, os valores de concentração atingiram até  $6,1 \mu\text{g/g}$  (Lane et al, 1988). Portanto, apesar das concentrações de Hg medidas nas macrófitas de Poconé serem comparativamente baixas, isto pode representar uma subestimativa da contaminação de macrófitas, visto que não foram amostradas raízes nem espécies flutuantes neste estudo.

As concentrações de mercúrio em moluscos, *Ampularius sp.* estão apresentadas na Tabela 5. Os *Ampularius sp.* mostraram concentrações variando de  $<0,04$ ppm e  $0,93$ ppm, dependendo da localização. Amostras coletadas nas proximidades dos rejeitos apresentaram as maiores concentrações, que decaíram fortemente com o distanciamento dos corpos contaminados, similarmente à distribuição dos sedimentos de corrente. A resposta proporcional aos

níveis de Hg no ambiente, tem sido reportada para muitas espécies de moluscos, sendo esta uma das razões de sua utilização como monitor biológico da contaminação por metais pesados (Mohlenberg e Riisgard, 1988).

Tabela 5 - Concentração de Hg em moluscos *Ampularius sp.*, na drenagem do Tanque dos Padres. Valores médios de 5 amostras (em  $\mu\text{g}, \text{g}^{-1}$  peso úmido).

LOCAL	Hg CONCENTRAÇÃO
MA-08	0,93 + 0,09
FA-03	0,10 +/- 0,01
VG-04	0,11 +/- 0,02
OL-02	0,08 +/- 0,01
PT-11	0,04 +/- 0,01
BG-10	< 0,04

A Tabela 6 mostra a distribuição de Hg em *Ampularius sp.* coletados nos locais mais contaminados da drenagem. As concentrações variaram de  $0,43$ ppm, em indivíduos menores, a  $0,95$ ppm em indivíduos maiores. Esta é uma significativa correlação entre a concentração de Hg e o tamanho da concha ( $R = 0,938$ ,  $P < 0,05$ ), indicando que a idade é também um importante fator determinante das concentrações de Hg. Uma correlação entre a idade dos indivíduos e a concentração de Hg já foi reportada anteriormente (Davies et al, 1979; Riisgard e Fame, 1988; Mohlenberg e Riisgard, 1988). Estes autores sugerem como provável causa do fenômeno a progressiva acumulação de mercúrio orgânico.

Tabela 6 - Concentração de Hg em moluscos de diferentes classes de tamanho. Valores médios de 3 amostras em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de peso úmido.

TAMANHO (cm)	CONCENTRAÇÃO Hg
< 2,5	0,43 +/- 0,07
2,5 - 3,0	0,70 +/- 0,03
3,0 - 3,5	0,73 +/- 0,29
3,5 - 4,0	0,65 +/- 0,30
4,0 - 4,5	0,95 +/- 0,07

A Tabela 7 apresenta as concentrações de Hg em diversas espécies de peixes, coletadas no rio Bento Gomes. Os resultados mostram concentrações muito baixas de mercúrio em todas as amostras, variando de <0,04ppm a 0,16ppm. Em geral, as espécies carnívoras apresentaram níveis de Hg maiores que as espécies de outro nível trófico. Entretanto, a análise de 12 amostras de *S. nattereri* (Piranha), uma espécie carnívora, não mostraram nenhuma relação entre o tamanho do indivíduo e a concentração de Hg. As baixas concentrações encontradas provavelmente refletem as características do ponto de amostragem. O rio Bento Gomes possui uma vazão de cerca de 140.000l/s, que é no mínimo 1.500 vezes maior que a vazão da drenagem do "Tanque dos Padres", que varia de 17l/s a 65l/s. Isto representa uma grande capacidade de diluição do mercúrio eventualmente encontrado nessa drenagem, além do fato de que o mercúrio transportado encontra-se associado ao material particulado, eficientemente retido (depositado) pelos vários lagos, artificiais ou não, presentes ao longo da drenagem (CETEM, 1989; Lacerda et al, 1990).

Tabela 7 - Concentração de Hg em peixes do Rio Bento Gomes. Valores médios de 3 amostras em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de peso úmido.

ESPÉCIES	HABITO ALIMENTAR	CONCENTRAÇÃO DE Hg
<i>Panaque sp.</i>	<i>Ilophagus</i>	< 0,04
<i>Metynnis hypsauchen</i>	<i>Herbivorous</i>	< 0,04
<i>Potamotrygon motoro</i>	<i>Carnivorous</i>	< 0,04
<i>Prochilodus nigricans</i>	<i>Ilophagus</i>	< 0,04
<i>Leporinus friderici</i>	<i>Herbivorous</i>	< 0,04
<i>Serrasalmus eigenmanni</i>	<i>Carnivorous</i>	0,04 +/- 0,06
<i>Serrasalmus rhombeus</i>	<i>Carnivorous</i>	0,06 +/- 0,01
<i>Serrasalmus nattereri</i>	<i>Carnivorous</i>	0,06 +/- 0,01
<i>Hemisorubim platyrhynchus</i>	<i>Carnivorous</i>	0,08 +/- 0,02
<i>Cichlasoma spectabile</i>	<i>Carnivorous</i>	0,16 +/- 0,03

A contaminação de organismos aquáticos, em particular de peixes, através do mercúrio liberado pela atividade de mineração de ouro, tem sido relatada em vários rios da Amazônia. No rio Madeira, o maior tributário do rio Amazonas, Pfeiffer et al (1989) encontraram concentração de Hg de até 2,7ppm-peso seco em peixes carnívoros.

Na província mineral de Carajás, Estado do Pará, as concentrações de Hg em peixes carnívoros variaram de 1,01 a 2,19ppm (Fernandes et al, 1990). Estas concentrações elevadas refletem a alta carga de Hg liberado por atividade de garimpo. As mesmas são também o resultado do condicionamento da maior parte dos ecossistemas aquáticos da Amazônia, que favorecem elevadas taxas de metilação e, portanto, a acumulação em espécies de peixes de nível trófico elevado (Lacerda et al, 1989; 1990A).

As concentrações de mercúrio encontradas em peixes do rio Bento Gomes são em geral muito menores que aquelas encontradas para rios amazônicos, onde os peixes carnívoros possuem níveis de Hg uma a duas ordens de magnitude maiores que os encontrados

na região de Poconé.

Conclui-se que a contaminação da biota local reflete a baixa mobilidade do mercúrio originário dos depósitos de rejeitos da região de Poconé, resultando numa pequena dispersão ao longo da drenagem. Portanto, o efeito do mercúrio sobre a biota local parece ser restrito.

## BIBLIOGRAFIA

- \* AGEMIAN, H. & CHAU, V. *An. Chim. Acta*, p. 193, 1978.
- \* ANDREN, A.W. & NRIAGU, J.O. The global cycle of mercury. *In: NRIAGU, J.O. (ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment*. Amsterdam: Elsevier/North Holland Publ. Co., 1979, p. 1-19.
- \* CETEM. *Relatório Anual do Projeto Poconé*. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/CNPq, 1990, 93p.
- \* CUNNINGAN, P.A. & TRIPP, M.R. *Mar. Biol.*, v. 31, p. 321, 1975.
- \* DAVIES, I.M.; GRAHAM, W.C. ; PIRIE, J.M. *Marine Chem.* v. 7, p. 111, 1979.
- \* EVANS, R.D. *Arch. Environm. Contamin. Toxicol.*, v. 15, p. 505, 1986.
- \* FERNANDES, A.; GUIMARÃES, M.; BIDONE, E.D.; LACERDA, L.D. ; PFEIFFER, W.C. Contaminação por mercúrio na região do projeto Carajás, Pará. *In: Riscos e conseqüências do uso do mercúrio*. Brasília: Organização Panamericana de Saúde, 1990 (no prelo).
- \* FOWLER, S.W.; HEYREAU, M. ; LA ROSA, J. *Mar. Biol.*, v. 46, p. 267, 1978.
- \* HINTON, E.R.; ROWLINS, L.K. & FLANAGAN, E.B. *Environm. Sci. Technol.*, v. 21, p. 198, 1987.

- \* LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; SILVEIRA, E.G.; BASTOS, W.R.; SOUZA, C.M.M. *In: Congr. Brasil. Geoquímica*, 1., 1987, v. 2, p.295.
- \* LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; OTT, A.T.; SILVEIRA, E.G. *Biotropica*, v. 21, p. 91, 1989.
- \* LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; SILVEIRA, E.G.; SOUZA, C.M.M. *Acta Limnol. Bras.*, n. 3, 1990.
- \* LANE, P.A.; CROWELL, M.J.; GRAVES, M.C. *Canmet Spec. Publ. SP 88-23*, 3.
- \* LINDQVIST, O.; JERNELOV, A.; JOHANSSON, K. & RODHE, H. *Mercury in the Swedish Environment. Global and local sources*. Solna: Natl. Swedish Environm., (Protection board report), 1984.
- \* MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; BASTOS, W.R.; SOUZA, C.M.M. *Cien. Cult.*, v. 41, p. 88, 1989.
- \* MARTINELLI, L.A.; FERREIRA, J.R.; FORSBERG, B.R.; VICTORIA, R.L. *Ambio*, v. 17, p. 252, 1988.
- \* MOHLENBERG, F. & RIISGARD, H.U. *Environm. Pollut.*, v. 55, p.137, 1988.
- \* MUDROCH, A. & CLAIR, T.A. *Sci. Total Environm.*, v. 57, p.205, 1986.
- \* NRIAGU, J.O. *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Amsterdam: Elsevier, North Holland Biochemical Press, 1979, 696p.
- \* PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. *Environm. Technol. Lett.*, v. 9, p. 325, 1988.
- \* PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; SILVEIRA, E.G.; BASTOS, W.R. *Sci. Total Environm.*, v. 87/88, p. 233, 1989.
- \* PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; BASTOS, W.R.; TORRES, J.P. *In: INTER. CONF. HEAVY METALS IN*

- THE ENVIRONMENTS, 7, Geneve, 1989. *Proceedings*. v. 1, p. 122.
- \* RIISGARD, H.U. & FAMME, P. 1986, Mar. Pollut. Bull. 17, 225.
  - \* RIISGARD, H.U. & FAMME, P. 1988, Toxicol. Environm. Chem., 16, 219.
  - \* SALOMONS, W. & FORSTNER, U. 1984, Metals in the hydrocycle. Springer Verlag, Berlin, 397p.
  - \* SIEGEL, S.M.; SIEGEL, B.Z.; LIPP, C.; KRUCKEBERG, A.; TOWERS, G.H.N & WARREN, H. 1985, Water air soil pollut. 25:73.
  - \* SIEGEL, S.M.; SIEGEL, B.Z.; CORRADO, B.; ARATANI, K.; PENNY, P. & PENNY, D. 1987, Water air soil pollut. 33, 65.
  - \* SILVA, C.J. & SILVA PINTO, V. 1989, Rev. Brasil. Biol. 49, 691.
  - \* SLAVIN, S.; BARNETT, W. & CRASSWELLER, P.O. 1972, Atomic Absorption Newslett. 1, 37.

## CAPÍTULO 4

---

### ESTUDOS BIOGEOQUÍMICOS SOBRE O MERCÚRIO EM AMBIENTES AQUÁTICOS DE POCONÉ

Alexandre Pessoa da Silva  
Edinaldo de Castro e Silva

#### RESUMO

O presente trabalho<sup>4</sup> é a síntese dos estudos realizados pela equipe de biogeoquímica do Projeto Poconé no período de junho de 1990 a janeiro de 1991.

Apresentaremos as medições realizadas no campo, os ensaios de laboratórios e as principais conclusões, sem maiores descrições dos procedimentos e metodologias empregadas, nem dos resultados pormenorizados, que serão publicados posteriormente.

#### 1. INTRODUÇÃO

A emissão de mercúrio antropogênico é um fato de maior relevância quando se considera que a contaminação se restringe a ambientes de maior densidade populacional (ex: indústrias de cloro-soda) ou quando a atividade humana possa causar a deses-

---

<sup>4</sup>Este trabalho contou com o apoio do Geólogos Nelson Luiz Schleder Ferreira e Gercino Domingos da Silva, do Químico Luiz Roberto Martins Pedroso, do Biólogo Helcias Bernardo de Pádua e do Eng<sup>o</sup> Metalúrgico Marcello Mariz da Veiga. O Prof. Edinaldo de Castro e Silva é do Departamento de Química da UFMT-Universidade Federal de Mato Grosso e o Geólogo Gercino Domingos da Silva da METAMAT-Cia. Mato-grossense de Mineração, ambas as instituições conveniadas com o CETEM/CNPq, para a realização conjunta de atividades de cooperação técnico-científica em Poconé.

tabilização de importantes ecossistemas (ex.: extração de ouro na floresta amazônica ou no Pantanal Mato-grossense).

A principal proposta desse estudo foi verificar o comportamento do mercúrio despejado em drenagens de Poconé como rejeito dos processos de beneficiamento do ouro segundo as técnicas em uso pelos garimpeiros da região.

O mercúrio encontra-se predominantemente na forma metálica, cabendo aos possíveis processos de oxidação levá-lo à forma iônica, o que permitiria a ocorrência de reações de metilação, resultando nos temíveis compostos organo-mercuriais.

Objetivou-se nos estudos do ciclo biogeoquímico do mercúrio ressaltar os fatores de sua migração e incorporação nos vários compartimentos naturais, com ênfase nos ambientes aquáticos.

Os estudos disponíveis sobre a poluição mercurial causada pela atividade garimpeira no Brasil tem-se caracterizado pela mensuração dos níveis de contaminação de sedimentos, águas e biota, bem como de uma caracterização momentânea de fatores físico-químicos determinantes de fases de estabilidade do metal poluente.

Esse estudo pretendeu avançar além da etapa de monitoramento,

nos vários compartimentos e também avaliar as variações sazonais que afetam os parâmetros-chaves do ciclo biogeoquímico do mercúrio.

Os trabalhos enfocaram as seguintes etapas:

- escolha dos ambientes aquáticos em Poconé segundo propriedades que os diferenciasssem quanto aos mecanismos de fixação e liberação do mercúrio;
- estudos para conhecimento do *background* litológico de mercúrio nas áreas de influência do projeto;
- caracterização dos ambientes nas suas condições físico-químicas em função da sazonalidade, dando ênfase aos com-

partimentos água e sedimentos de correntes;

- ensaios de adsorção de mercúrio iônico em diferentes solos e sedimentos, buscando identificar os fatores de fixação e liberação que explicitassem o ciclo biogeoquímico do mercúrio;
- estudos de extração seqüencial, buscando identificar as espécies geológicas fixadoras de mercúrio, bem como a contribuição antropogênica de contaminação ambiental;
- estudos biológicos visando entender a cinética de incorporação do metal poluente na biota.

### 1.1 - Formas de Emissão do Mercúrio Proveniente da Atividade Garimpeira

Caracterizar a forma com que o mercúrio efluente do garimpo migra nos ambientes aquáticos, passa primeiramente por entender as fontes de emissão desse metal. De modo simplificado pode-se afirmar que o garimpo, quando mal operado, emite mercúrio metálico para os compartimentos ambientais de duas formas:

- a) volatilizado (durante a queima de amálgama e/ou fusão do ouro) e
- b) metálico arrastado com os rejeitos de amalgamação.

A separação do mercúrio contido no amálgama aurífero, cerca de 40% em peso, normalmente é realizada através de aquecimento acima de 400°C quando então, o mercúrio se volatiliza. A recuperação do mercúrio pode ser feita pelo uso de retortas e capelas adequadas.

Assim, as características do mercúrio eventualmente perdido são distintas.

No caso da volatilização, o mercúrio no compartimento atmosférico tende a ser ionizado ajudado pela luz ultravioleta e volta a terra solubilizado nas águas de chuvas.

Já o mercúrio metálico arrastado nos rejeitos de amalgamação fica retido em pequenos lagos (poços de resumo) onde foram realizadas as operações de amalgamação e bateamento. Essas lagoas freqüentemente se conectam com as drenagens locais podendo permitir um arraste e dispersão do mercúrio metálico.

Esse último fato, embora possível, não foi detectado em Poconé. A alta densidade do metal líquido (13,5) não acusa halos de dispersão de mercúrio, pelo contrário, a tendência é de formação de pequenos núcleos de metal aglutinado no fundo da drenagem.

À exceção daqueles processos gravíticos que, irracionalmente, utilizam o mercúrio nas próprias calhas concentradoras, ou daqueles insensatos que reprocessam rejeitos de amalgamação junto com o minério fresco, a possibilidade do mercúrio metálico se dispersar nas drenagens é pequena.

Em Poconé, no passado próximo, utilizou-se mercúrio em calhas rifladas, mas por pouco tempo e com pouca intensidade. A reciclagem dos rejeitos de amalgamação para os moinhos de martelos, juntamente com o minério primário, tem sido evitada, através do trabalho de conscientização da equipe do Projeto Poconé.

A identificação dos pontos de contaminação mercurial, isto é, antigos poços de bateamento, já foi abordada no Relatório anual de 1989 do Projeto DTA - Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental/Poconé.

## 2. CARACTERIZAÇÃO DOS AMBIENTES AQUÁTICOS ESTUDADOS

### 2.1 Composição Química dos Ambientes Estudados

A mistura dos rejeitos minerados na formação Cuiabá (filitos com veios de quartzo encaixados) com os sedimentos ricos em matéria orgânica da Formação Pantanal, prejudica a interpretação dos contatos geológicos, denotando a extrema mobilidade dos sedimentos finos de mineração nas drenagens da região. Isso é demonstrado pelo aumento do carbono total na superfície (0,09%) para até 4% a 25cm de profundidade.

Os ambientes estudados podem ser caracterizados como:

a) aqueles onde a mineração se processa (Formação Cuiabá), ricos em saprólitos de filitos carbonosos e sericíticos, cuja mineralização se processa pela inserção de veios de quartzo concordantes e discordantes (mais novos) e

b) ambientes mais redutores (Formação Pantanal), ricos em matéria orgânica constituído de argilominerais do grupo da caolinita e vermiculita.

As análises químicas dos macroelementos foram realizados no laboratório de química do Instituto de Geociências - USP, sob a supervisão do Dr. Raphael Hipolito.

Tabela 1- Análise Química dos Sedimentos Aquáticos dos Microambientes Estudados em Poconé

Numeração de campo	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)
E-I-1	82,20	9,76	< 0,5	< 1,0	1,28	0,44	0,53
E-II-1	63,05	7,30	< 0,5	1,65	14,29	1,54	0,29
E-II-2	66,94	7,19	< 0,5	< 1,0	1,98	0,60	0,14
E-II-3	63,48	12,34	< 0,5	< 1,0	13,67	2,77	0,88
E-II-4	69,38	6,49	< 0,5	< 1,0	17,41	0,77	0,74
E-III-1	66,86	7,67	< 0,5	< 1,0	17,22	1,54	0,91
E-III-2	50,14	19,27	< 0,5	1,45	14,60	4,22	0,87
E-IV-1	58,00	15,02	< 0,5	< 1,0	15,28	2,06	0,59
E-V	62,58	11,69	< 0,5	< 1,0	14,56	2,08	0,39
E-V-1	84,90	6,27	< 0,5	< 1,0	1,18	0,22	0,08
E-VII-2	88,07	5,29	< 0,5	< 1,0	1,56	0,32	0,18

Obs: análises efetuadas à base seca

Numeração de campo	MnO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (%)	C (%)	S (%)
E-I-1	0,01	0,09	0,95	4,28	0,80	0,036
E-II-1	0,07	0,18	0,68	4,18	0,26	0,051
E-II-2	0,26	0,46	0,46	4,00	0,40	0,058
E-II-3	0,20	0,43	0,64	4,26	0,22	0,050
E-II-4	0,18	0,44	0,48	3,47	0,34	0,085
E-III-1	0,17	0,18	0,54	3,67	0,13	0,038
E-III-2	0,08	0,49	1,08	7,75	0,54	0,077
E-IV-1	0,07	0,44	1,09	6,00	0,72	0,060
E-V	0,08	0,38	0,87	5,06	0,342	0,058
E-V-1	0,03	0,26	2,00	4,00	0,908	0,052
E-VII-2	0,01	0,22	1,05	2,41	0,965	0,066

Obs: análises efetuadas à base seca.

Observa-se, pelos resultados analíticos a pequena quantidade de elementos móveis e nutrientes nos ambientes de menor impacto antropogênico (EI-1, EVII-1 e EVII-2), característicos dos sedimentos da Formação Pantanal.

Os outros ambientes, que sofrem influência da ação do homem (rejeitos de garimpo), de certa forma apresentam misturas de solo com rocha quartzosa e filitos, sendo esses últimos claramente

ressaltados pela presença de teores mais elevados de potássio, proveniente do filossilicato illita. Da mesma forma, destacam-se os elevados teores de ferro atribuídos principalmente aos óxidos hidratados.

## 2.2 - Monitoramento das Condições Físico-Químicas dos Microambientes Aquáticos Estudados

Os procedimentos de amostragem e medições devem sempre levar em conta as variações pluviométricas influentes na área de estudo. Os índices médios de pluviosidade mensal entre os anos de 1978 a 1988 (dados da EMATER-MT) assinalam os meses de maio (55mm), junho (9,4mm), julho (4,7mm), agosto (20mm) e setembro (61mm) como de menor pluviosidade; e os meses de setembro (61mm), outubro (96mm), novembro (196mm), dezembro (248mm), janeiro (245mm), fevereiro (217mm), março (239mm) e abril (128mm), como os meses de maior pluviosidade.

De acordo com o regime das águas foram observadas variações dos parâmetros físico-químicos em todos os ambientes analisados. Alguns ambientes não puderam ser monitorados durante todo o período pois secaram no auge da seca ou sofreram alterações profundas provocadas pelo homem. Os valores físico-químicos medidos durante o período estudado são apresentados na tabela abaixo.



Tabela 2- Valores de pH, Eh e condutividade dos ambientes aquáticos estudados na região de Poconé

Variável	pH							
	Jun 90	Jul 90	Ago 90	Set 90	Out 90	Nov 90	Dez 90	Jan 91
Microambientes								
E-I	5,9	5,8	5,8	5,9	6,2	6,0	5,9	5,9
E-II	7,1	7,1	7,6	7,6	6,4	6,6	7,1	6,8
E-III	6,6	6,3	6,9	6,9	5,8	6,3	6,6	6,4
E-IV	6,2	6,0	6,5	6,4	6,1	6,0	6,2	6,2
E-V	7,4	7,3	7,4	7,3	6,8	6,7	7,0	6,8
E-VI	6,5	6,6	6,9	6,3	6,2	6,3	6,6	6,4
E-VII	6,8	6,9	7,4	6,5	6,6	6,4	7,0	6,0

Variável	Eh (mV)							
	Jun 90	Jul 90	Ago 90	Set 90	Out 90	Nov 90	Dez 90	Jan 91
Microambientes								
E-I	159	200	245	221	201	304	374	380
E-II	136	210	166	185	217	381	354	330
E-III	138	135	144	220	163	391	337	329
E-IV	86	91	70	220	210	330	258	280
E-V	129	165	189	151	173	337	285	290
E-VI	136	135	226	197	164	336	304	320
E-VII	144	159	181	192	132	292	290	340

Variável	COND ( $\mu$ S)							
	Jun 90	Jul 90	Ago 90	Set 90	Out 90	Nov 90	Dez 90	Jan 91
Microambientes								
E-I	13	20	18	10	40	21	19	17
E-II	85	78	77	80	160	83	81	83
E-III	27	30	32	30	70	34	34	33
E-IV	23	25	20	20	40	26	33	25
E-V	75	79	73	70	95	81	80	85
E-VI	36	32	37	40	80	46	42	39
E-VII	58	58	57	60	100	66	60	27

Na caracterização dos ambientes aquáticos estudados também foram monitorados o grau de saturação do oxigênio dissolvido durante o período, a demanda química e bioquímica dos sedimentos de correntes (DBO e DQO) e a relação carbono, enxofre/mercúrio nos sedimentos. Os resultados serão apresentados e discutidos em publicações futuras. No momento, cabe assinalar que notou-se uma clara diferença entre os ambientes com influência direta dos rejeitos de garimpo no tocante ao grau de saturação de oxigênio, DBO e DQO, em relação aos ambientes sem influência direta dos rejeitos. Os teores de mercúrio nos perfis de sedimentos apresentaram uma relação direta com os teores de carbono orgânico. Durante todo o

período de estudo também foi feito um acompanhamento da profundidade de cada ambiente aquático, observando-se variações de até 70% na profundidade.

### 3. ENSAIOS

#### 3.1 - Ensaio de Adsorção de Mercúrio Iônico em Sedimentos

O principal objetivo desse ensaio foi avaliar a capacidade de adsorção de mercúrio iônico pelos sedimentos ricos em óxidos hidratados de ferro e aqueles ricos em matéria orgânica. Os materiais ensaiados foram:

a) material argilo-siltoso de cor vermelha, proveniente da porção inferior do Tanque dos Padres, constituído de quartzo, caulinita, illita, goethita, hematita e óxidos hidratados de ferro amorfos à difração de raios X com 17,4%  $Fe_2O_3$ ; 69,4%  $SiO_2$ ; 6,49%  $Al_2O_3$ ; 0,34% C; 0,085% S e 220ppb de mercúrio. Esse material é conhecido no local como loléia por se tratar de finos rejeitados nos processos gravíticos de concentração de ouro. Trata-se de finos do filito ferruginoso mineralizado;

b) material argilo-siltoso de coloração cinzenta, com matéria orgânica, típica da formação Pantanal, constituído de quartzo, caulinita, illita, vermiculita e um argilomineral de camada mista. A amostra contém 1,18%  $Fe_2O_3$ ; 84,9%  $SiO_2$ ; 6,27%  $Al_2O_3$ ; 0,96% C; 0,052% S e 42% de mercúrio.

As amostras foram empolpadas com solução de 10ppm de mercúrio numa relação de 300g amostra/litro de solução  $HgCl_2$ , sendo a polpa agitada somente no início do ensaio. O pH da solução situou-se em 5,1 estabilizando-se em 5,5 após 2 horas de ensaio.

Alíquotas da solução da amostra b) foram analisadas após 1 e 2

horas, revelando que 95,85% e 95,7% respectivamente do mercúrio introduzido, foi absorvido pelo material argiloso rico em matéria orgânica.

A amostra a), rica em OHF, apresentou comportamento similar à amostra b), no que diz respeito à adsorção do mercúrio iônico adicionado. Houve, no entanto, uma rápida adsorção nos primeiros 15 minutos, sendo possível que predomine algum processo de troca de cátions com os argilominerais e mesmo com os OHF, isto é, mecanismos de adsorção não específica ou reversível, nos primeiros minutos.

Os ensaios foram realizados sem discriminação de intervalos granulométricos, trabalhando portanto com os materiais *in natura*. Ressalte-se com isso que, se a fração argila fosse utilizada nos ensaios de adsorção, muito provavelmente a efetividade da interação amostra/mercúrio iônico seria mais intensa. As condições de concentração de mercúrio utilizadas nesses ensaios foram, todavia, bastante elevadas para se reportar a um ambiente mesmo contaminado de Poconé. Contudo, se a oxidação do mercúrio metálico estiver se processando, o microambiente em torno desse mercúrio pode alcançar concentrações de mercúrio iônico superiores aos 10ppm ensaiados. Nesses casos o fenômeno de adsorção irá competir com a precipitação de sais insolúveis de mercúrio.

### 3.2 - Testes de Adsorção de Mercúrio em Sedimentos Estáticos

Em continuidade aos ensaios de adsorção de mercúrio iônico, testou-se as mesmas amostras descritas anteriormente, sem distinção granulométrica, quanto à cinética de adsorção em ambientes sem turbulência, isto é, sem ação do material particulado em suspensão. Essa situação é, sem dúvida, extremada uma vez que em nenhum sistema aquático natural, os sedimentos de fundo apresentam uma imobilização total.

Os ensaios foram realizados com 100kg amostra/300 litros solução 10ppm de  $\text{HgCl}_2$ , em caixas de amianto impermeabilizadas com tinta epoxy.

Através de alíquotas das soluções analisadas em intervalos de tempo crescente, durante 17 dias, foi possível a elaboração de curvas de adsorção. Como resultado dos ensaios constatou-se que o sedimento rico em matéria orgânica adsorveu 96% do mercúrio adicionado e o material ferruginoso adsorveu 80%.

A maior surpresa ficou por conta do mercúrio metálico encontrado junto com os sedimentos amostrados após os 17 dias de adsorção. Essa constatação leva a crer que um processo de redução está se processando durante ou depois da adsorção do mercúrio iônico. Os agentes doadores de elétrons nesse caso poderiam ser: o  $\text{Fe}^{+2}$ , a matéria orgânica ou os íons descoordenados na superfície dos argilominerais. O fato é que o aparecimento de microgotículas de mercúrio metálico detectáveis a olho nu, mostra que o mercúrio iônico nos ambientes aquáticos de Poconé não apresenta grande estabilidade.

### 3.3 - Ensaio de Coprecipitação de Mercúrio Iônico com Óxido Hidratado de Ferro (OHF)

O objetivo do ensaio foi avaliar a efetividade da adsorção do Hg iônico pelos óxidos hidratados de ferro recém-formados. A formação de pequenos precipitados de OHF no seio da solução favorece a adsorção de íons em maiores proporções do que quando o precipitado formado apresenta-se aglutinado. O processo de coprecipitação ocorre quando o precipitado está sendo formado e sua superfície está altamente ativada por cargas eletrostáticas. Esse fenômeno já havia sido investigado por Kolthoff e Moskovitz (1937), que perceberam uma maior incorporação de cobre aos precipitados de OHF quando da coprecipitação, embora a adsorção posterior também apresentasse relevantes resultados na adsorção de metais pesados.

A experiência procurou reproduzir o modelo de adsorção de eventual mercúrio iônico presente nos ambientes de Poconé, quando da formação de óxidos hidratados de ferro, abundantes na região. A eficácia dessa coprecipitação, juntamente com o processo de adsorção posterior de mercúrio aos OHF já formados, deve ser um poderoso fenômeno de controle da dispersão e mobilização do metal poluente nas drenagens.

A coprecipitação dos OHF com mercúrio foi ensaiada através da alcalinização da mistura de soluções de sulfato ferroso e de cloreto de mercúrio (em meio nítrico).

Pode-se inferir, pelos resultados analíticos, que a coprecipitação de mercúrio iônico com os óxidos hidratados de ferro foi no mínimo de 8%, confirmando as experiências de Krauskopf (1956).

Outro teste adicional procurou observar a adsorção de mercúrio iônico pelos OHF já formados.

O procedimento experimental para a precipitação do OHF foi idêntico ao descrito acima, excetuando que não foi introduzida a solução de cloreto de mercúrio. Obtido o OHF pela neutralização da solução de sulfato ferroso com hidróxido de amônio, levou-se o pH da polpa para 7 com a adição de ácido sulfúrico. Adicionou-se, então, a solução de cloreto de mercúrio e deixou-se a polpa sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. A análise do precipitado revelou uma adsorção de 74% de mercúrio adicionado mostrando que o mecanismo de adsorção posterior do mercúrio é menos efetivo do que a coprecipitação.

### 3.4 - Perfil de Mercúrio nos Solos do Centro de Poconé

Com o intuito de se avaliar a propagação do mercúrio emitido em forma de vapor pelas principais casas compradoras de ouro de Poconé (Goldmine, Matos Metais e Ouro Sul) foram coletadas amostras de perfil de solos a diferentes distâncias das casas

de compradoras de ouro.

Os perfis foram coletados através de furo de trado até 20cm de profundidade e seccionados em intervalos de 5 cm. As amostras de cada intervalo foram secadas à sombra, classificadas a -65 mesh (0,210mm), moídas e analisadas segundo a metodologia colorimétrica desenvolvida pela equipe de biogeoquímica do Projeto Poconé. Através dos resultados obtidos foi possível a elaboração de curvas assinalando os teores de mercúrio nos perfis.

Todas as curvas apresentaram uma clara tendência de enriquecimento superficial de mercúrio, tanto maior quanto menor a distância para as casas de compra de ouro. Os resultados apresentam fortes indícios de uma possível emissão de vapores de mercúrio a partir das queimadoras. Os resultados, no entanto, não explicitam a época da emissão, podendo refletir processos de contaminação pretérita dos solos.

### 3.5 - Teor de Mercúrio em Trincheiras do Banco de Rejeitos

Com a finalidade de se obter informações sobre o comportamento do mercúrio dentro dos corpos de rejeitos da atividade garimpeira, foram abertas quatro trincheiras, onde foram coletadas amostras de calha, respeitando as variações composicionais dos rejeitos, de modo que sempre que havia uma mudança significativa das constituintes, uma nova amostragem era efetuada.

As amostras foram secas à sombra, quarteadas e reduzidas em um almofariz de porcelanas até uma granulometria em torno de 200 mesh, para posteriormente serem analisadas pelo método colorimétrico desenvolvido.

Os resultados obtidos mostraram que a grande maioria dos teores apresentou valores inferiores a 0,100ppm, sendo ultrapassado somente em duas ocasiões (T.1.4. - 0,160ppm; e T.3.0 - 0,330ppm). Estes dois valores podem ser atribuídos a uma concentração super-

ficial, com o mercúrio associado à matéria orgânica (T.3.0) e uma possível mistura de rejeito contaminado (local de amalgamação de ouro) no caso de T.1.4.

Contudo, todos os valores são considerados baixos se levarmos em consideração que a média mundial para a fração argila, segundo Turekian & Wedepol (1961) apud Mueller & Foerstner (1974), é de 0,400ppm, o que coloca os teores encontrados abaixo da mesma.

### 3.6 - Ensaios de Extração Seletiva de Mercúrio de Fases Geoquímicas

Os estudos de metais pesados ligados a solos e sedimentos aquáticos adotam, classicamente, procedimentos de extração seletiva do metal das fases geoquímicas de interesse. Os métodos empregados são os mais diversos, dependendo da concentração do metal e do mineral portador. A abordagem da extração seletiva de metais incorporados em distintas fases geoquímicas começou a ser empregada na prospecção geoquímica com a finalidade de ressaltar os valores anômalos dos teores de *background*. A geoquímica ambiental adotou e adaptou metodologias de extração seletiva no intuito de verificar a mobilidade e disponibilidade de metais poluentes ligados aos sedimentos.

O interesse do estudo no âmbito do Projeto Poconé foi de se conhecer a interação entre os solos e sedimentos da área e o mercúrio iônico, que possa estar sendo gerado nos ambientes onde exista mercúrio metálico, ou proveniente da alteração de minerais que contenham este metal como elemento traço.

A dificuldade de se ter seletividade de extração das fases geoquímicas com a conseqüente solubilização do mercúrio nelas contido, é um dos principais fatos de não se dispor de bibliografia sobre análise seqüencial para esse metal.

A seqüência proposta para a investigação das amostras de

Poconé foi a seguinte: a) mercúrio trocável; b) mercúrio associado à matéria orgânica e mercúrio metálico; c) mercúrio associado aos óxidos hidratados de ferro; d) mercúrio residual, isto é, aquele contido nos minerais como elemento traço.

Para os ensaios foram utilizadas as mesmas amostras já descritas no item 3.1, provenientes dos ensaios de adsorção. Entre outros ensaios, procedeu-se a extração sequencial seletiva na fração argila (<0,02mm) das duas amostras. Os resultados são apresentados na tabela abaixo. Como já assinalado, a amostra a) é de um sedimento rico em matéria orgânica e a amostra b) de um sedimento rico em óxido hidratado de ferro.

Tabela 3- Resultados dos ensaios seletivos de mercúrio de fases minerais.

ETAPA	% Hg Extraído	
	a)	b)
Hg trocável	3,06	13,9
Mat. org. + metal.	2,18	63,6
Assoc. aos OHF	77,5	13,4
Hg residual	17,3	9,10

Os resultados dos ensaios mostraram um enriquecimento de mercúrio de quase 10 vezes na fração argila da amostra rica em matéria orgânica. Nesse caso verifica-se que a matéria orgânica é responsável por 63,6% da retenção do mercúrio. Já na amostra a), rica em OHF, fica patente o poder de adsorção dos óxidos hidrata-

dos de ferro, como demonstrado pelo mercúrio extraído na terceira etapa da extração sequencial (77,5%).

### 3.7 - Estudos das Águas Intersticiais

A importância do estudo das águas intersticiais reside no fato de que muitos focos de contaminação de mercúrio detectados na área encontram-se submersos, sendo essas águas os melhores testemunhos de ação química que porventura esteja ocorrendo na superfície do mercúrio metálico.

Os principais parâmetros físico-químicos foram medidos diretamente nessas águas através da escavação de poços de 0,5 a 1 metro de profundidade, até o surgimento do nível saturado de água. Nesse momento eram introduzidos frascos plásticos tampados com filtros de papel, preenchidos com água deionizada. Após 24 horas, por osmose, havia o equilíbrio entre as águas intersticiais e deionizada, sendo então analisada a água no interior dos frascos.

Foram realizadas duas campanhas de coleta de águas intersticiais, uma na época da seca e outra na época das chuvas. Adicionalmente analisou-se águas de poços de cacimba da região, com profundidade de 7m utilizados para o abastecimento de moradores locais.

Os valores de pH não variam significativamente para as águas intersticiais, situando-se entre 6 e 7 para as medições no período da seca e, entre 5,7 e 6,7 na época das chuvas. Já o pH das águas de poços artesianos apresentaram-se mais ácidos (pH entre 5,2 e 6,2) durante o período das chuvas.

O fato mais marcante foi a variação do Eh no período da seca. As oscilações do nível freático durante a época da seca é um dos responsáveis pela flutuação de resultados. Os solos avaliados são extremamente permeáveis, permitindo a rápida infiltração das águas e o rápido escoamento superficial.

Foram constatados baixos valores de condutividade (10 a  $78\mu\text{S}$ ) demonstrando a presença de pequena quantidade de sais solúveis nos solos e sedimentos.

De qualquer maneira, os valores medidos, quando situados no diagrama Eh x pH para as principais espécies mercuriais em solução, indicam, ainda que teoricamente, a estabilidade da espécie  $\text{Hg}^0(\text{aq})$  de baixa solubilidade.

### 3.8 - Biota Aquática: Presença e Assimilação de Hg

Os estudos desenvolvidos com organismos aquáticos, peixes, moluscos e macrófitas da área de drenagem do sistema "Tanque dos Padres/Poconé", formado pelo riacho Corguinho e das áreas de influência direta e indireta do complexo garimpeiro, objetivaram observar a presença do mercúrio e a sua capacidade de assimilação pela biota aquática, sendo a princípio subdividida em duas ações conjuntas, isto é:

- a) caracterização da presença do Hg, através de amostragens e determinações em organismos aquáticos recolhidos em pontos diversos e
- b) exposição de organismos-testes em duas áreas escolhidas sendo uma de reconhecida presença do Hg antropogênico (lagoa do Tanque dos Padres), e outra sem nenhuma atividade garimpeira.

Tais ações procuraram obter dados que pudessem colaborar na formação de um quadro geral das características entre os diversos processos bióticos e abióticos que interagem especificamente no sistema aquático em questão, quando da presença do metal mercúrio.

Todos os organismos sofreram identificação sistemática preliminar, determinações biométricas, obtendo-se amostras para as análises de tecido muscular dos peixes, tecido muscular nas vísceras

dos moluscos e, no caso das macrófitas, foi executada a separação em 3 subamostras, ou seja, folhas, caule e raízes.

A amostra de molusco que apresentou o maior índice de mercúrio (amostra composta de musculatura e vísceras) foi coletada na lagoa do Tanque dos Padres (antigo poço de amalgamação e bateamento), da espécie *Pomacea canaliculata* com  $0,91 \pm 0,06 \mu\text{g Hg/g}$ , ultrapassando, portanto, o limite máximo indicado para organismos aquáticos não contaminados por metilmercúrio, que é de  $0,5 \mu\text{g/g}$  (OMS, 1978). Já a amostra de menor índice de mercúrio total em moluscos foi proveniente da área denominada alagado Fazenda Campo Largo com  $0,04 \mu\text{g Hg/g}$ .

Cabe ressaltar que na amostra do alagado da Olaria, com influência direta da drenagem situada a jusante da lagoa Tanque dos Padres, a concentração foi de  $0,07 \pm 0,01 \mu\text{g Hg/g}$ , portanto bem inferior ao teor encontrado em moluscos da lagoa Tanque dos Padres.

Nenhuma amostra de peixes coletados nas dez áreas escolhidas apresentou concentrações de Hg total acima do limite permissível para alimento humano ( $0,5 \mu\text{g Hg/g}$ ), porém com alguns valores superiores a  $0,2 \mu\text{g Hg total/g}$ , concentração considerada como máxima entre a escala de teores naturais observada em peixes (EPA, 1972). Tais níveis foram detectados apenas em amostras oriundas de duas áreas de dentro do sistema de drenagem do Tanque dos Padres.

Os testes de incorporação de mercúrio proveniente de sedimentos contendo esse metal oriundo de rejeitos de garimpo, mostraram que a assimilação foi praticamente nula em 30 e 60 dias de confinamento dos organismos.

Esses resultados levam a crer que, embora o ambiente aquático em estudo (os focos da lagoa do Tanque dos Padres) apresente altos teores de mercúrio metálico no sedimento, o mesmo ainda não se dissipou sob as suas possíveis formas iônicas e que fatores de comportamento, mecanismos de fixação, transformação e mobilidade

específicos devem estar impedindo, inibindo ou mesmo contendo o mercúrio no sedimento.

#### 4. CONCLUSÕES

O monitoramento das condições físico-químicas de todos os microambientes estudados no período de junho de 1990 a janeiro de 1991, mesmo em épocas de chuvas, assinalaram condições de Eh e pH não propícios a processos de ionização do mercúrio. Os pares medidos de pH e Eh demonstram que, durante o período monitorado, em todos os ambientes, as condições físico-químicas indicam que a espécie de mercúrio mais estável é  $\text{Hg}^0(\text{aq})$ .

Os dados obtidos indicam condições não favoráveis a ionização de mercúrio e, por conseqüência, pouca probabilidade de processos reacionais de transformação para compostos mais tóxicos.

Os teores de mercúrio nos perfis dos sedimentos dos ambientes estudados indicam uma certa relação entre o teor de carbono total e de mercúrio total principalmente em profundidades de até 15cm.

Principalmente nos ambientes com pouca influência dos rejeitos contaminados, a conformidade nos teores de carbono e mercúrio pode sugerir um processo migratório do mercúrio litogênico para as camadas superficiais mais ricas em matéria orgânica.

Os ensaios de adsorção de mercúrio iônico (solução a 10ppm) em sedimentos de Poconé (pH da polpa = 5,5), sob agitação, demonstraram a adsorção de 96,4% do Hg da solução em 15 minutos e de 97,2% em 60 minutos de ensaio.

Testes de adsorção de mercúrio iônico em sedimentos estáticos de procedências e composições distintas, da área de estudo, foram realizados para se observar a cinética de adsorção em ambientes sem turbulência. Esta situação pretendia simular uma condição extrema de pouco contato entre o adsorvente (sedimento) e a solução de

mercúrio iônico.

Os testes realizados com sedimentos provenientes do Tanque dos Padres (EII-4, rico em óxidos de ferro), e do Capão do Angico (EVII-2; rico em matéria orgânica) demonstraram uma mais rápida incorporação do mercúrio iônico pelo material mais rico em matéria orgânica que, após 17 dias de ensaio, havia adsorvido 96% do Hg da solução contra 80% do Hg adsorvido pelo material ferruginoso.

Devido a grande presença dos óxidos hidratados de ferro (OHF) em todos os ambientes estudados, foram realizados ensaios para se observar a efetividade da adsorção do Hg iônico pelos OHF recém-formados. Pode-se inferir, pelos resultados analíticos, que a coprecipitação de mercúrio iônico com óxidos hidratados de ferro foi da ordem 98%, confirmando as experiências de Krauskopf (1965). Outro teste adicional procurou observar a adsorção de mercúrio iônico pelo óxido hidratado de ferro já formado. Os resultados analíticos revelaram uma adsorção de 74% do mercúrio adicionado, mostrando que o mecanismo de adsorção posterior do mercúrio é menos efetivo do que a coprecipitação.

Com o intuito de se avaliar a propagação do mercúrio emitido em forma de vapor pelas principais casas compradoras de ouro no centro de Poconé, foram coletadas amostras de perfil de solos a diferentes distâncias das casas compradoras de ouro. Os resultados demonstraram uma clara tendência de enriquecimento superficial de mercúrio tanto maior quanto menor a distância para as casas de compra de ouro amalgamado.

Com a finalidade de se obter informações sobre o comportamento do mercúrio dentro dos corpos de rejeitos, foram coletadas amostras de quatro trincheiras em diferentes camadas. Os resultados mostraram que a grande maioria dos teores apresenta valores inferiores a 0,100ppm. Não foi possível constatar qualquer indício de migração do mercúrio para posterior concentração em algum nível preferencial.

Os estudos de metais pesados ligados a solos e sedimentos aquáticos adotam, classicamente, procedimentos de extração seletiva do metal em fases geoquímicas de interesse. A dificuldade de se ter seletividade de extração das fases geoquímicas com a conseqüente solubilização do mercúrio nelas contidos é um dos principais razões de não se ter bibliografia sobre a análise seqüencial para esse metal. A equipe de biogeoquímica do Projeto Poconé elaborou a seguinte seqüência para a extração seqüencial de mercúrio de amostras de sedimentos:

- a) Hg trocável;
- b) Hg associado à matéria orgânica e Hg metálico;
- c) Hg associado aos óxidos hidratados de ferro e
- d) Hg residual, isto é, aquele contido nos minerais como elemento traço.

Entre outros resultados, os testes com amostras contaminadas com mercúrio iônico por uma hora de contato, apresentaram a maior parte do mercúrio associado a fases mineralógicas que promovem ligações fracas com o cátion  $Hg^{2+}$ , provavelmente os argilominerais. Ficou também constatado que a fração argila (<2 micra) apresenta um enriquecimento de mercúrio quase 10 vezes, principalmente em amostras de ambientes (EVII) onde a presença da ação antropogênica direta é inexistente. Neste caso verifica-se, pelas extrações seqüenciais seletivas, que o mercúrio extraído está ligado preponderantemente à matéria orgânica (63,6%).

Os resultados assinalados, apesar de constituírem uma tentativa inicial no caso do mercúrio, assinalam a importância da extração seqüencial como um importante passo para a diferenciação da contaminação de solos e sedimentos pela ação antropogênica ou pela ação dos tipos litológicos presentes na área.

Os ensaios de incorporação de mercúrio pela biota indicam que os valores podem ser considerados mais expressivos apenas naqueles

pontos onde a forma metálica possa estar confinada, isto é, onde ocorre o bateamento e amalgamação, como é o caso do foco da lagoa do Tanque dos Padres. Mesmo assim, somente uma amostra composta por cinco moluscos (musculatura e vísceras) apresentou teor considerado como contaminado, isto é,  $0,91 \pm 0,06 \mu\text{g Hg/g}$  amostra.

Os peixes coletados no mesmo ponto (acarás) apresentaram teores ligeiramente acima daqueles encontrados em outras áreas da região em estudo, porém ainda assim com os teores dentro do limite permissível para alimentação humana.

Em todas as áreas levantadas pode-se inferir que o mercúrio esteja incorporado pelos organismos, na sua maioria, numa forma de contato direto com o metal e não através da mobilização da espécie iônica. Tal processo de incorporação deve-se dar através da adsorção do Hg aos tecidos (brânquias e tegumentos, vísceras e músculos), como também, via alimentação. Levanta-se aqui a hipótese da não ocorrência ainda significativa de metilação e conseqüente bioassimilação, pois, embora a presença de mercúrio metálico seja mensurável, esse metal não se apresenta biodisponível, visto os resultados de baixa bioacumulação (cadeia trófica). A constatação desse processo demanda estudos de especiação química, diferenciando as diferentes formas de ocorrência e incorporação do mercúrio.

Os ensaios de adsorção de mercúrio iônico, indicam que, na área, a presença dos óxidos hidratados de ferro e matéria orgânica atuam como eficientes reguladores naturais da concentração do Hg disponível nos ambientes aquáticos. Mesmo quando a probabilidade de ionização do mercúrio possa ocorrer (microambientes oxidantes) os componentes ativos dos sedimentos adsorvem o mercúrio iônico não permitindo que este seja posteriormente metilado.

Os ensaios de incorporação com organismos de áreas não contaminadas e confinados durante 30 e 60 dias sobre rejeitos contaminados mostraram que a assimilação foi praticamente nula.

Estes resultados levam a crer que os mecanismos de fixação, transformação e mobilidade específicos devem estar impedindo, inibindo ou mesmo contendo o mercúrio numa forma inativa no sedimento.

## BIBLIOGRAFIA

- . FÖRSTNER, U.; MÜLLER, G. *Schwormetalle in Flüssen und seen*. Heidelberg: Srpinger-Verlag, [1974]. 225p.
- . KOLTHOFF, I.M.; MOSKOVITZ, B. Studies on coprecipitation and aging. XI. Adsorption of ammonio copper ion on coprecipitation with hydrous ferric oxide. Aging of the precipitate. *J. Phys. Chem*, v. 41, n. 4, p. 629-44, 1937.
- . KRAUSKOPF, K.B. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.9, p.1-32 B, 1956.
- . MERCÚRIO. - Genebra: FAO/OMS, [1978]. 148 p. (Critérios de Saúde Ambiental-1).
- . TUREKIAN, K.K.; WEDEPOL, K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* v. 72, p.175-192, 1961.
- . WATER QUALITY CRITERIA. Washington, D.C.: Ecological Res. Serv. Environmental Protection Agency, 1972. 594 p., p. 172-4.



ESTUDO PRELIMINAR DA CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA  
POR MERCÚRIO EM ÁREA PRODUTORA DE OURO NA  
CIDADE DE POCONÉ - MATO GROSSO - MT

Rozane Valente Marins  
João Antonio Imbassahy  
Wolfgang Christian Pfeiffer  
Wanderley Rodrigues Bastos

RESUMO

A contaminação do ar por mercúrio no centro urbano de uma região produtora de ouro (Poconé, MT), com cerca de 26.000 habitantes, foi avaliada através de análise de 29 amostras utilizando-se um método expedito de borbulhamento do ar em solução ácida de permanganato de potássio. Os valores encontrados, próximos às lojas compradoras de ouro, demonstram que as operações de queima em centros urbanos devem ser controladas, pois dois valores obtidos ( $1,65$  e  $1,68 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3$  ar) ultrapassam o limite máximo permissível para exposição pública ( $1,0 \mu\text{g Hg}/\text{m}^3$  ar; OMS, 1976).

1. INTRODUÇÃO

As três mais importantes espécies químicas de mercúrio conhecidas que ocorrem no ambiente são: o mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ), o mercúrio inorgânico divalente ( $\text{Hg}^{+2}$ ) e o metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ). O mercúrio elementar possui uma alta pressão de vapor, baixa solubilidade em água e um tempo de residência na atmosfera que pode variar de alguns meses a dois anos. O mercúrio inorgânico

( $\text{Hg}^{+2}$ ) possui uma forte afinidade por muitos ligantes orgânicos e inorgânicos, especialmente aqueles contendo enxofre, enquanto que o metilmercúrio é resistente à degradação ambiental, sendo somente destruído, lentamente, pelos organismos vivos (Lindqvist & Rhode, 1985). O modelo proposto para representar a ciclagem do Hg entre os compartimentos atmosférico, aquático e terrestre demonstra que os principais processos de mobilização do mercúrio elementar, e suas principais reações químicas de conversão para a forma iônica, ocorrem no compartimento atmosférico. O mercúrio elementar é volatilizado, oxidado nos vapores atmosféricos através de reações catalisadas possivelmente por ozônio ( $\text{O}_3$ ) e pela energia solar. A espécie iônica ( $\text{Hg}^{+2}$ ) é removida da atmosfera pelas águas pluviais e precipitada nos ambientes aquáticos e terrestres, sendo potencialmente reativada para formar espécies orgânicas assimiláveis pela biota (Lindqvist & Rhode, 1985; Petersen et al, 1989).

As emissões de Hg para a atmosfera decorrentes da produção de ouro pelo processo de amalgamação foram, até recentemente, consideradas de pouca importância em relação a outras fontes antropogênicas. No entanto, o decréscimo na utilização de fungicidas mercuriais, e a substituição da produção de cloro alcalis por células de Hg por processos mais modernos, associados ao aumento na produção de Au no Brasil, ressaltaram a importância dessa fonte, que tornou-se responsável pela elevação acima de 6% da entrada antropogênica global de Hg para a atmosfera. Este aumento é representado principalmente pela emissão de Hg nos garimpos da região amazônica, onde recentemente foram estimadas entradas para atmosfera da ordem de 50 a 70 toneladas/ano (Pfeiffer & Lacerda, 1988). Hasse Ferreira & Appel (1990) recentemente estimaram que as perdas totais de mercúrio nas atividades garimpeiras foram de 168 toneladas em 1989.

Na região de Poconé, com população urbana de cerca de 26.000 pessoas, o ouro é comercializado pelas compradoras locais ainda com algumas impurezas e pequenas quantidades de mercúrio, que

somadas variam de 1 a 5% da massa total do ouro, quando é, então, fundido a altas temperaturas [Farid et al, 1990]. A comercialização do amálgama (Au-Hg) ocorre muito raramente.

O presente trabalho está inserido no projeto especial DTA Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental realizado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq) e tem como objetivo avaliar a contaminação atmosférica por mercúrio na região urbana do município de Poconé, MT, gerada pela queima do amálgama para purificação do ouro nas três principais compradoras do metal situadas no centro da cidade.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 29 amostras de ar na área urbana do município de Poconé, no período de abril a julho/1990. Com o objetivo de se avaliar o modelo de dispersão atmosférica, as amostras foram coletadas a diferentes distâncias das lojas compradoras de ouro; 13 amostras foram coletadas num raio de cerca de 100m das lojas; 08 num raio de 450m, e 08 dentro destas lojas (Figura 1). Simultaneamente à amostragem do ar, foram monitoradas a temperatura ambiente, a direção predominante dos ventos e a altura dos pontos de amostragem.

As amostras foram coletadas borbulhando-se um fluxo conhecido de ar (2,2l/min) em 100ml de uma solução ácida de permanganato de potássio, durante quatro horas (EPA, 1983). Para cada amostra foi feito um branco, para assegurar a descontaminação do frasco e dos reagentes. As amostras e brancos foram estocados em frascos de polietileno em ambiente refrigerado.

Posteriormente, as amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica, através da técnica de geração de vapor frio (Malm et al, 1989).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nas análises das 29 amostras são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações de Hg nas amostras de ar na cidade de Poconé.

PONTO DE AMOSTRAGEM	LOCAL	DATA DA COLETA	TEMPERATURA MÉDIA	TEOR DE Hg
1	Porta da compradora B	21/04/90	24°C	0,59
2	Varanda lateral do Hotel Skala	24/05/90	25°C	n.d.*
3	Lateral do Hotel Skala	04/07/90	29°C	n.d.*
4	Rua do Ouro	21/04/90 08/06/90	29°C 23°C	1,68 1,65
5	Telhado do Banco do Brasil	05/06/90	24°C	1,00*
6	Casarão	06/06/90 10/07/90	22°C 28°C	n.d. n.d.
7	Casa ao lado da CEF	11/06/90	23°C	0,59*
8	Telhado ao lado da compradora B	12/06/90 27/06/90	20°C 22°	0,39* n.d.*
9	Supermercado da Praça Rondon	13/06/90	21°C	n.d.
10	Casa ao lado da compradora B	14/06/90	22°C	0,25
11	Malagueta	26/06/90	21°C	n.d.
12	Matriz de Poconé	03/07/90	30°C	n.d.
13	Casa do CETEM	17/04/90 18/04/90 25/06/90	20°C 22°C 22°C	n.d. n.d. n.d.
14	Casa do Prefeito	03/07/90	32°C	0,15
15	Pesca Viva	28/06/90	27°C	0,17
16	Copagaz	04/07/90	28°C	n.d.
A	Interior da loja	25/05/90 05/07/90 06/07/90	27°C 28°C 28°	5,50 7,55 39,79**
B	Interior da loja	05/06/90 06/06/90 06/07/90 09/07/90	24° 24°C 27°C 28°C	92,19 6,78** 19,73 106,46
C	Interior da loja	11/06/90	23°C	2,75

\* altura da coleta em relação ao solo 3m.

\*\* coleta de ar feita com as lojas fechadas, sem comercialização de ouro.

n.d. -  $< 0,14 \mu\text{g Hg/m}^3$  ar

Nas amostras coletadas no raio de 100m, em torno das compradoras de ouro, foram detectados índices de Hg variando entre

$< 0,14$  a  $1,68 \mu\text{g Hg/m}^3$  ar (n.d.  $< 0,14 \mu\text{g Hg/m}^3$  ar). Estes valores são muito próximos aos encontrados por Pfeiffer et al (1990) em outro centro urbano produtor de ouro da Amazônia, superiores aos encontrados num grande centro urbano como a cidade do Rio de Janeiro e muito acima dos níveis de base de mercúrio na atmosfera (Kothny, 1974; Mitra, 1982; Lindqvist & Rhode, 1985) (Tabela 2).

Tabela 2 - Teores de mercúrio na atmosfera reportados na literatura.

LOCAL	TEOR DE Hg NA ATMOSFERA ( $\mu\text{g Hg/m}^3$ ar)	REFERÊNCIAS
POCONÉ (MT) Raio $\leq 100\text{m}$ das compradoras de ouro	n.d.* a 1,68	este estudo
Raio a 450m das compradoras de ouro	n.d.* a 0,17	este estudo
Rio de Janeiro (RJ)	0,02	Pfeiffer et al (1989)
Porto Velho (RO)	0,01	Pfeiffer et al (1990)
Humaita (AM)	0,02	Pfeiffer et al (1990)
Cachoeira Teotonio (RO)	0,5	Pfeiffer et al (1990)
Níveis de base sobre oceanos e solos	0,001	0,015
Níveis naturais sobre áreas não mineralizadas	0,001	0,005
Oceano Atlântico (Hemisfério Sul)	0,001	Kothny (1974)
		Mitra (1986)
		Lindqvist & Rhode (1985)

n.d.  $< 0,14 \mu\text{g Hg/m}^3$

A dispersão do Hg volátil expelido pelos sistemas de exaustão das compradoras parece ser função do sentido de propagação dos ventos. No período em que foram efetuadas as coletas de ar os ventos provenientes de frentes frias, vindas de sudeste para noroeste, predominaram na região. Esta influência pode ser constatada ao se comparar os resultados entre o ponto 4 ( $1,68 \mu\text{g Hg/m}^3$ ), situado a uma distância de aproximadamente 100 metros das compradoras B e C no sentido dos ventos, e os pontos 7 ( $0,59 \mu\text{g Hg/m}^3$ ) e 8

( $0,39\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ ) distantes entre 10 e 40 metros das lojas no sentido contrário ao dos ventos.

Não foi possível determinar a influência da temperatura média ambiente e da altura do ponto de amostragem na variação dos teores de mercúrio no ar. As variações encontradas parecem demonstrar, além da influência do sentido dos ventos, a influência de barreiras físicas existentes num centro urbano (casas, muros, árvores etc) embora as coletas tenham sido feitas em locais das ruas o mais livres possíveis e algumas vezes sobre telhados.

No raio de 450m das compradoras de ouro os níveis detectados mostraram-se bem inferiores, não ultrapassando a  $0,17\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ , indicando que a maioria do mercúrio emitido é depositada muito próximo a fonte. Este parece ser um comportamento típico do mercúrio emitido por fontes pontuais antropogênicas. Embora a maior parte do mercúrio fique acumulada é sabido que, por exemplo, sedimentos de lagos a 100km dessas fontes foram encontrados enriquecidos por mercúrio (Lindqvist & Rhode, 1985).

As amostras coletadas dentro das compradoras de ouro mostram concentrações de mercúrio muito altas e variáveis ( $2,75$  a  $106,46\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ ). Provavelmente reflexo da arquitetura das salas, movimento de ouro do dia e ventilação do local. Entretanto, todos os valores são sempre superiores ao máximo permitido para exposição pública ( $1\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ ) e algumas vezes ultrapassam o limite de tolerância para exposição industrial,  $50\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$  (W.H.O.; 1976). Porém, estes valores são inferiores ao encontrado por Malm et al (1990) próximo a exaustão de uma compradora de ouro em Porto Velho (RO) ( $292\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$  ar).

Os valores encontrados na compradora B foram recentemente ratificados por Granato et al (1990), utilizando o método de adsorção da amostra de ar em dióxido de manganês (Tabela 3).

Tabela 3 - Valores encontrados por Granato et al (1990) em diferentes pontos da compradora B, utilizando o método de adsorção do ar coletado em dióxido de manganês.

AMOSTRA	LOCAL	Teor de Hg na Atmosfera ( $\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$ ar)
1	Ao abrir a loja em frente à capela existente (15 min de coleta)	n.d.
2	Face da capela existente na altura de respiração do operador durante duas queimas consecutivas e integradas de ouro (26 min de coleta)	71,4
3	Duplicatas do ponto anterior	72,6
4	Duto de exaustão da capela durante a primeira queima de ouro controlada (14 min de coleta)	11.700
5	Duto de exaustão da capela durante a segunda queima (12 min de coleta)	4.640

\*n.d. -  $< 7\mu\text{g Hg}/\text{m}^3$  ar.

Este é o método utilizado, com amostras coletadas durante 8 horas, para avaliação da exposição ocupacional a vapores de mercúrio. No trabalho desenvolvido por estes autores para a Comissão de Avaliação de Capelas Retentoras de Mercúrio (CETEM/CNPq) foi também observado que o uso de monitores de vapores de mercúrio elementar, que utilizam a adsorção do mercúrio em fio de ouro, não se adequam ao monitoramento destes equipamentos em questão quando utilizados em coletas instantâneas de duração de 10 segundos.

Os resultados deste estudo reforçam a necessidade do monitoramento contínuo das emissões de mercúrio na atmosfera de centros urbanos produtores de ouro e fornecem subsídio à políticas e metodologias de controle e minimização dos riscos ambientais de situações similares.

O CETEM/CNPq vem desenvolvendo junto ao IBAMA, com participação de técnicos da FUNDACENTRO (SP), CETESB (SP) e Petrobrás S.A (CENPES, RJ), uma metodologia para avaliação de capelas a serem utilizadas em lojas compradoras de ouro. O objetivo do uso obrigatório destas capelas, a serem aprovadas segundo esta metodologia pelo IBAMA, é de minimizar as emissões de mercúrio, oriundo da queima de ouro, para o meio ambiente e de controlar os níveis de exposição ocupacional a mercúrio, a que estão sujeitos os trabalhadores destas lojas.

#### BIBLIOGRAFIA

- \* CETEM - Relatório Anual do Projeto DTA Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1989 (RL 365).
- \* Methods for chemical analysis of water and wastes. Cincinnati, Ohio: Environmental Protection Agency, 1983 (EPA-60/4-79-020).
- \* Kothny, E. The three-phase equilibrium of mercury in nature. In: R.T. Gould (ed.), Trace elements in the environment. [s.l.: s.n.], p. 48-91 (Advances in Chemistry Series; v.123).
- \* Lindqvist, O. & Rhode, H., Atmospheric mercury - a review. Tellus, v. 37B, p. 136-59, 1985.
- \* Malm, O., Pfeiffer, W.C., Bastos, W.R.; Souza, C.M.M., Utilização do acessório de geração de vapor frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria

de absorção atômica. Cienc. Cult., v. 41, p. 88-92, 1989.

- \* Malm, O, Pfeiffer, W.C.; Souza, C.M.M. & Reuther, R. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. Ambio. v.19, p. 11-15, 1990.
- \* Petersen, G., Eppel, D., Grassl, H. Iverfeldt, A., Misra, P.K., Bloxman, R., Wong, S., Schroeder, W.H., Voldner, E. and Pacyna, M.
- \* Ferreira, R.C.H; Appel, L.E. Fontes e Usos de Mercúrio no Brasil. In: FOREST'90. (Contribuição Técnica) 1990, 13p.
- \* Granato, M.; Alonso, C.D.; Trivelato, G.C.; Coimbra, R. Teste da Metodologia de Avaliação de Capelas. Relatório Técnico à Comissão de Avaliação de capelas do CETEM. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1990. 11p. (RT 08/90).
- \* Model studies on the atmospheric transport and deposition of mercury. In: INTER. CONF. HEAVY METALS ENVIRONM., 7., 1989. J.M., v. 1, p. 48-52.
- \* Pfeiffer, W.C. & Lacerda, L.D.. Mercury inputs into the amazon Region, Brazil. Environm. Technol. Lett. v. 9, p. 325-30, 1988.
- \* Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D., Malm, O.; Souza, C.M.M., Silveira, E.G. & Bastos, W.R.. Mercury concentrations in inland waters of Rondonia, Amazon Brazil. Sci. Tot. Environm. v. 87/88, p. 233-240, 1989.
- \* Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D., Malm, O., Souza, C.M.M., Silveira, E.G. & Bastos, W.R., 1990. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia, Brazil. Forest Ecol. Managt. J., 1990 (no prelo).
- \* MERCURY. Geneva: World Health Organization, 1976. 131p. (Environmental Health Criteria, n. 1).
- \* Farid, L.H.; Machado, J.E.B. & Silva, A.O. Controle da Emissão e Recuperação de Mercúrio em Rejeitos de Garimpos: Uma experiência do Projeto Poconé. In: FOREST'90.

## CAPÍTULO 6

---

### DESCONTAMINAÇÃO DE REJEITO DE GARIMPO CONTENDO MERCÚRIO PELO PROCESSO DE ELETROOXIDAÇÃO

Vicente Paulo de Souza

#### RESUMO

Originalmente concebido para recuperação de mercúrio a partir do cinábrio (HgS), o processo de eletrooxidação foi estudado no CETEM, em escala de bancada, objetivando a solubilização e conseqüente precipitação do mercúrio contido no rejeito de garimpo de áreas adjacentes ao Tanque dos Padres, localizado em Poconé. Os resultados apontaram extrações da ordem de 98,5%, para mercúrio, e até 80% para ouro, mesmo não havendo a preocupação em otimizar esta última. Operou-se com um, três e quatro estágios de lixiviação em períodos de 6 até 24 horas, com pH controlado na faixa de 6,0 - 7,5. Os testes foram realizados com rejeitos de três teores - 6,8; 12,8 e 118mg Hg/kg e a concentração de NaCl variou de 5 a 20%. Os eletrodos utilizados foram de grafite com densidade de corrente de 1A/dm<sup>2</sup>.

Atualmente busca-se otimizar ainda mais o processo para que o material tratado retorne ao meio ambiente com teores inferiores a 0,5mg Hg/kg de rejeito, que corresponde ao valor mínimo alcançado nesta etapa. O trabalho em escala piloto será realizado em Poconé - Mato Grosso.

## 1. INTRODUÇÃO

Parte do mercúrio utilizado na amalgamação de minérios auríferos não é recuperada no processo de separação amálgama/concentrado gravítico, sendo descartada junto com este rejeito mineral. No passado, e ainda hoje, é comum a amalgamação se processar em "poços de resumo", que são bacias artificiais construídas no desvio de rios e lagoas. Os garimpeiros utilizam a amalgamação em bateias e os rejeitos vão se acumulando nestes poços.

Em Poconé identificou-se vários desses poços (pretéritos) onde o mercúrio se acumula na forma metálica, junto com os sedimentos naturais das drenagens, apresentando pouca dispersão e mobilidade devido ao alto peso específico do metal líquido. Esses poços constituem hoje os principais focos de contaminação mercurial, e foram objeto de estudo para recuperação do mercúrio pela rota hidrometalúrgica.

O mercúrio metálico pode ser solubilizado utilizando-se o cianeto ou o hipoclorito. Após a cianetação de minérios com baixo teor de ouro, que continham pequenas quantidades de mercúrio, verificou-se que parte deste também se solubilizava (Sater et al., 1989 Sheya et al., 1980). Por outro lado, quando se aplicou o processo de eletrooxidação para solubilização do ouro contido em minérios carbonados (grafite), também verificou-se que o mercúrio era solubilizado (Sheiner et al., 1983).

A opção de se estudar a aplicabilidade do processo de eletrooxidação (hipoclorito) ao rejeito contaminado do Tanque dos Padres, prende-se a três fatores:

i) o cianeto para a solubilização, bem como o sulfeto de sódio para imobilização do mercúrio, também são poluentes;

ii) a massa de material a ser tratada é muito volumosa, além de apresentar teores relativamente baixos para ser beneficiada por

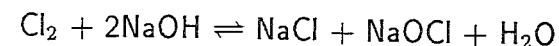
processo de queima ou retortagem e

iii) o processamento físico apenas não é adequado para a recuperação do mercúrio metálico isoladamente. Tal fato se deve pelas próprias características do metal e por este encontrar-se finalmente disseminado no material. Neste processo o que ocorre é um grande descarte de massa, obtendo-se um concentrado que deverá ser tratado em uma segunda etapa pelo processo hidrometalúrgico em questão.

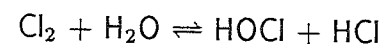
O processo de eletrooxidação vem sendo estudado em escala de bancada no CETEM, objetivando a implantação em escala piloto, para tratamento do rejeito contaminado do Tanque dos Padres.

## 2. QUÍMICA DO PROCESSO

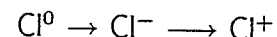
A produção eletrolítica do hipoclorito é resultante da eletrólise do NaCl em virtude da reação:



ou ainda da reação bem mais lenta:

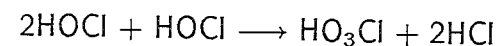


onde ocorre a autooxidação e redução do cloro:



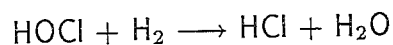
necessitando portanto de 2 faradays por equivalente de hipoclorito produzido.

Em condições de equilíbrio, a concentração de HOCl será alta no anodo, resultando possivelmente na formação de cloratos, por reação química:

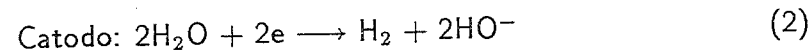


Por outro lado, no catodo, em consequência da mistura e da

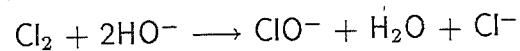
migração iônica, a concentração de HOCl será baixa. Devido à redução catódica, podem ocorrer perdas, ocasionadas também por desprendimento de hidrogênio nascente (Mantell, 1962):



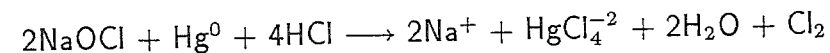
As condições oxidantes necessárias para solubilizar o mercúrio são geradas pela eletrólise da polpa contendo minério e salmoura.



As reações (1) e (2) interagem e formam o hipoclorito.



A dissolução do mercúrio pode ser visualizada da seguinte forma:



ficando o mercúrio sob a forma de um complexo de tetracloreto estável.

Após a separação líquido/sólido, o mercúrio será precipitado com zinco ou ferro metálicos em condições adequadas, principalmente no que concerne ao pH e hipoclorito.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Características Mineralógicas

Os estudos de bancada foram conduzidos com rejeitos de três teores distintos de mercúrio, a saber PA1 - 12,8mg Hg/kg; PA2 - 118,0mg Hg/kg; e PA3 - 6,8mg Hg/kg. Este último foi retirado do foco da Transpantaneira, e é o que vem sendo objeto principal de estudo do projeto tanto nos ensaios físicos quanto nos ensaios hidrometalúrgicos.

Os testes de bancada de lixiviação foram desenvolvidos em paralelo com os testes de beneficiamento físico. Por esta razão, optou-se por trabalhar com uma faixa relativamente ampla (6,0 - 120mg Hg/kg) a fim de verificar-se as melhores condições que poderiam ser aplicadas ao(s) concentrados(s) obtidos(s) no processo físico.

Os estudos ao microscópio ótico e lupa binocular evidenciaram que o quartzo é o mineral predominante, constituindo cerca de 51% em peso da amostra.

Foram observados minerais aglomerados de material argiláceo (cerca de 42% em peso). Os minerais argiláceos foram determinados pela difração de raios X, que identificou a caulinita e a haloisita. Esses aglomerados estão impregnados por óxido de ferro hidratado, de colorações variando do amarelo ocre ao vermelho tijolo, devido provavelmente aos teores de ferro das impregnações. Mais raramente foram vistos ainda aglomerados argiláceos com diminutas inclusões de microgrãos arredondados de quartzo.

#### Composição mineralógica semiquantitativa da amostra do Tanque dos Padres/MT.

CONSTITUINTES	% PESO
QUARTZO	51,5
MAT. ARGILÁCEO E ÓXIDO DE FERRO HIDRATADO	42,0
MAGNETITA E HEMATITA	4,5
FRAGMENTOS DE ROCHAS FILITOSAS	1,8
OUTROS*	0,2

\*Outros: zirconita, muscovita, turmalina etc.



### 3.2 - Condições dos Testes

Os testes foram realizados em duas etapas, sendo que a primeira somente com mercúrio metálico, e a etapa seguinte utilizando-se os três rejeitos anteriormente mencionados (PA1, PA2 e PA3).

O objetivo de se trabalhar somente com o mercúrio foi observar se o comportamento do metal, quando submetido à lixiviação em solução de hipoclorito preparada a partir do reagente, apresenta comportamento bem distinto daquele quando submetido à lixiviação em solução de hipoclorito gerado a partir de eletrólise da salmoura.

Os testes com os rejeitos foram executados nas seguintes condições:

- . Massa de minério - 250, 350 e 500g
- . Concentração de NaCl - 5, 10, 20%
- . Volume de solução - 500, 1000 e 1500ml
- . Densidade de corrente -  $1A/dm^2$
- . Eletrodos de grafite - 190 x 30 X 15mm
- . pH - 6 - 10,5
- . Estágios de lixiviação 1 - 4
- . Operação - Contínua e descontínua
- . Tempo - 6 - 24 horas
- . Temperatura - 25 - 30°C
- . Granulometria - 35#
- . Espaçamento entre os eletrodos - 15mm

A agitação foi controlada para que o sólido se mantivesse em suspensão na solução, garantindo desta forma a passagem das

partículas de mercúrio entre os eletrodos. Inicialmente o controle cinético foi efetuado pelas lixívias; porém os resultados não foram compatíveis com os resultados da "Head Sample" e dos rejeitos da lixiviação. Em função disto, partiu-se para as análises de alíquotas sólidas, principalmente nos últimos testes, que foram os de otimização. No que diz respeito ao parâmetro "espaçamento dos eletrodos", estes foram mantidos o mais próximo possível que permitissem a passagem da polpa, uma vez que o aumento da resistência é diretamente proporcional ao aumento do espaçamento entre os eletrodos.

A segunda etapa dos estudos em bancada dedicará especial atenção ao parâmetro "espaçamento dos eletrodos", quando serão realizados testes com espaçamento de 9 e 29mm, uma vez que neste trabalho operou-se com 15mm de espaçamento.

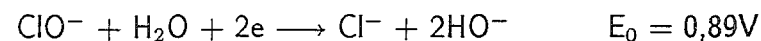
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais parâmetros envolvidos no processo de eletrooxidação do mercúrio são: espaçamento de eletrodos, controle do pH, concentração de cloreto de sódio, tipo de eletrodos, densidade de corrente e densidade de polpa.

### 4.1 - Testes com Mercúrio Elementar em Hipoclorito

Como anteriormente mencionado, a primeira etapa da lixiviação ocorreu somente com mercúrio metálico em 1000ml de solução de hipoclorito com alta alcalinidade. Os resultados podem ser observados na Tabela 1.

Em pH alcalino a reação de redução do hipoclorito que caracteriza seu poder oxidante é:



Significando que os íons hipocloritos são consumidos com formação de íons cloreto, propiciando a oxidação do mercúrio metálico na forma de íons mercúricos  $Hg^{+2}$ . Por outro lado, observa-se que não há regeneração dos íons oxidantes ( $ClO^-$ ), bem como não há formação de cloro ( $Cl_2$ ), que proporcionaria a regeneração de hipoclorito (Sobral, 1989).

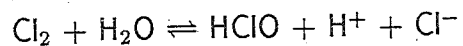


Tabela 1 - Extração de Hg em diferentes concentrações de NaOCl.

TESTE	CONC. NaOCl (g/l)	pH	TEMPO (h)	EXTRAÇÃO Hg (%)
T1	20	10,5	6	3,0
T2	25	11,0	6	50,0
T3	30	10,9	9	46,0

Nestes testes, o que se observou foi o escurecimento da superfície do mercúrio, tendo ocorrido certamente a formação do cloreto mercurioso ( $Hg_2Cl_2$ ), que reveste o mercúrio metálico impedindo o prosseguimento da reação. Tal fato pode ser explicado pela oxidação muito rápida do mercúrio metálico nesta faixa de pH (9,5 - 10,5).

#### 4.2 - Testes com os Rejeitos

Nesta etapa foram realizados testes com três rejeitos distintos

no que concerne ao teor de mercúrio. Quanto à mineralogia, não existe diferença sensível, sendo que o único aspecto que realmente causa preocupação é o fato de apresentarem problemas na etapa de separação líquido/sólido devido a um maior conteúdo de argila.

As Tabelas 2 e 3 mostram os teores de mercúrio nos rejeitos PA1; PA2 e PA3, bem como a distribuição do metal no primeiro. Como anteriormente mencionado, por apresentarem o mesmo comportamento, tomou-se a liberdade de, a partir da distribuição do mercúrio no rejeito PA1, inferir o mesmo comportamento para os demais. O objetivo de se verificar a distribuição do metal nas diversas frações foi devido à possibilidade de descarte da fração fina (- 400), por causar problemas na etapa de separação líquido/sólido. Após análise, constatou-se a impossibilidade desse descarte, como pode ser observado pelos valores obtidos.

Tabela 2 - Distribuição do mercúrio nas frações granulométricas do rejeito PA1

FRAÇÃO (MALHA)	PESO RETIDO (%)	Hg (mg/kg)	DISTRIBUIÇÃO DO Hg (%)
+	35	0,4	0,11
+	100	33,0	21,9
+	150	17,5	11,4
+	400	38,6	42,6
-	400	10,5	24,0
<b>T O T A L</b>	100,0	12,0	100,0

"HEAD SAMPLE" analisada = 12,4mg/kg

**Tabela 3 - Teores de mercúrio nos rejeitos PA2 e PA3.**

REJEITO	Hg (mg/kg)	Teor Médio de Hg (mg/kg)
PA2	115,84 118,69 120,47	118,3
PA3	6,46 7,27 6,70	6,8

### Rejeitos PA1

Nesta bateria de testes trabalhou-se em um único estágio de lixiviação, agitação mecânica suficiente para manter a polpa em suspensão, garantindo dessa forma a movimentação das partículas de mercúrio através dos espaços entre os eletrodos.

**Tabela 4 - Condições e resultados dos testes com o rejeito PA1.**

TESTE	NaCl (g/l)	TEMPO (h)	Hg Final (mg/kg)	EXTRAÇÃO (%)	TENSAO (V)	pH
T4	100	6	6,5	49,0	2,8	6,6 - 10,5
T5	100	6	3,2	75,0	3,1	5,9 - 6,5
T6	100	9	2,9	78,0	3,0	5,7 - 7,5
T7	100	9	3,8	70,0	3,2	5,1 - 8,3
T8	150	9	4,0	69,0	2,9	6,2 - 9,0
T9	150	9	3,2	75,0	2,8	5,9 - 6,5

Teor inicial de Hg = 12,8mg/kg

Como se verifica, nesta etapa os resultados obtidos não foram satisfatórios do ponto de vista de extração do mercúrio. Por outro lado, pode-se fazer observações do ponto de vista experimental, que foram de utilidade para os testes subseqüentes. Dentre estas observações, o controle mais rígido do pH e subdividir a lixiviação em etapas foram as principais.

### Rejeito PA2

Os testes realizados com este material foram cercados de maior atenção, devido principalmente ao alto teor de mercúrio. Em se tratando de um processo clássico de lixiviação, onde o objetivo é a extração do metal de interesse, recuperações da ordem de 93 - 96% são consideradas boas, pois para se aumentar 2 ou 3 pontos percentuais em determinada extração, na maioria dos casos não se justifica, devido ao alto custo que isto acarreta. No presente caso, o objetivo não se limita a "extração do metal" e sim "descontaminação" do rejeito, pois uma extração da ordem de até 96%, por exemplo, pode não resolver o problema; quando muito, minorar os efeitos danosos do mercúrio ao meio ambiente.

Os testes, vinte e seis ao todo nesta etapa, foram grupados em seis baterias de quatro testes com lixiviação em estágios e dois testes contínuos. Todos os testes foram de 24 horas, sendo que naqueles realizados em quatro estágios de 6 horas, após separação líquido/sólido, o material foi retomado a cada ciclo com solução fresca até completar o tempo total. Quanto aos dois testes contínuos, no teste T16, adicionou-se 100g NaCl a cada intervalo de 6 horas e o teste T17 transcorreu nas mesmas condições iniciais. Ao término, os rejeitos foram devidamente lavados e retiradas três alíquotas sólidas para análise química. O pH foi rigidamente controlado, com ácido clorídrico, na faixa 6-7, a fim de favorecer as melhores condições de atuação do hipoclorito gerado na cuba eletrolítica, Figura 1.

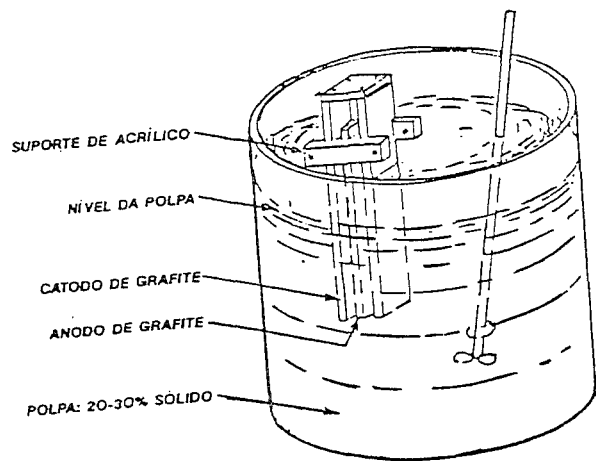


Figura 1 - Célula de Eletrooxidação e Reator de Agitação.

Tabela 5 - Resultados dos testes com o rejeito PA2, para t = 24 horas concentração de NaCl = 100g/l

TESTE	Hg FINAL (mg/kg)	EXTRAÇÃO (%)	TENSÃO (V)	pH	ESTÁGIOS
T10	7,2	94,0	3,1	6,7 - 7,0	4
T11	6,8	93,0	3,2	6,2 - 7,0	4
T12	5,7	95,0	3,0	6,0 - 6,9	4
T13	1,7	98,5	3,3	5,5 - 7,4	4
T14	4,2	96,5	3,0	6,0 - 7,0	4
T15	5,5	95,3	3,3	6,3 - 7,5	4
T16	23,1	80,0	3,1	6,6 - 7,0	1
T17	26,6	77,0	2,8	6,7 - 6,9	1

Teor inicial de Hg = 118mg/kg

Conforme podemos observar na Tabela 5, as extrações atingiram

valores superiores a 90,0%, para todos os testes realizados em quatro estágios; porém, como foi anteriormente mencionado, a finalidade é descontaminar o rejeito, de forma que este possa retornar ao meio ambiente com teores permissíveis pela legislação ambiental. Por outro lado, alguns parâmetros, principalmente operacionais, ainda podem ser melhor investigados a fim de que se atinja teores finais de mercúrio bem menores do que os obtidos até o momento.

### Rejeito PA3

Este material é proveniente do "foco da Transpantaneira", e é o que vem sendo estudado objetivando a concentração de mercúrio por processamento físico. Paralelamente foram desenvolvidos estudos de eletrooxidação com o mesmo material para extração do mercúrio.

Operacionalmente, introduziu-se algumas alterações em função das observações feitas nos testes precedentes, e foi adotada a seguinte metodologia:

- . Testes T18 a T21 - 01 estágio e concentração de NaCl não mantida constante.
- . Testes T22 a T26 - 03 estágios retomando com solução fresca.
- . Testes T28 a T31 - 01 estágio mantendo constante a concentração de NaCl.

Nesta fase de testes, T18 a T21, também foi medido o consumo energético e consumo de cloreto de sódio por tonelada de minério tratado. É importante frisar que durante o processo ocorrem várias reações secundárias, e, dentre elas, a produção de oxigênio no anodo e hidrogênio no catodo são consumidores de energia. O curso da eletrólise de uma solução de salmoura pode ser observado na Figura 2 (Foerster & Muller, 1902). No equilíbrio, a produção de cloro consome dois terços da corrente, o cloro reage com NaOH para gerar o hipoclorito, enquanto o íon  $\text{ClO}^-$  consome o restante. A

descarga de íon  $\text{ClO}^-$  produz oxigênio livre, enquanto que o oxigênio do clorato resulta, em última instância, da reação cloro cáustica resumida da seguinte forma:

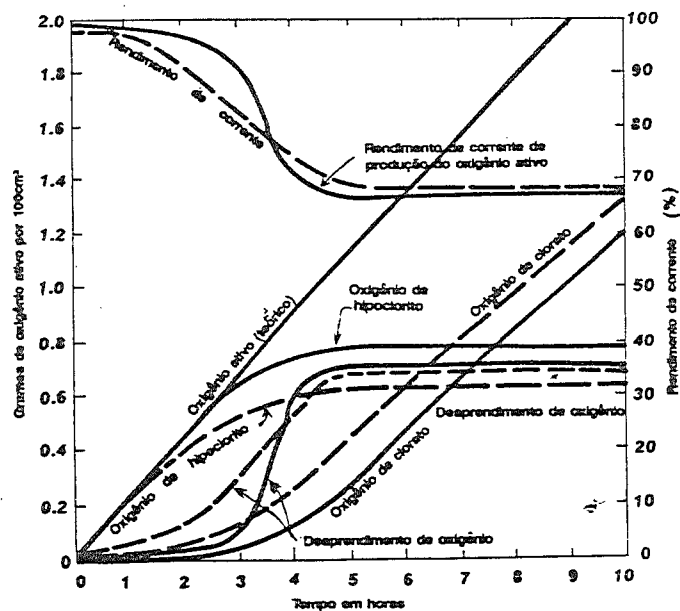
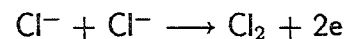
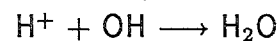
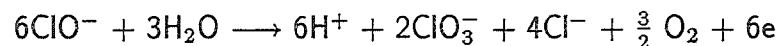


Figura 2 - Curso da eletrólise típica de uma solução salina neutra. Eletrólito NaCl com saturação +2%,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $T=12^\circ\text{C}$ , densidade de corrente anódica a  $6,74\text{A}/\text{dm}^2$ . As linhas de traço contínuo correspondem a anodos de platina platinado, as linhas tracejadas correspondem aos de platina lisa.

As condições e resultados dos testes com o rejeito do PA3

encontram-se distribuídos nas tabelas que seguem. Os valores de mercúrio expressos em  $\text{mg}/\text{kg}$ , são valores médios resultantes de três análises de alíquotas sólidas.

Tabela 6 - Resultados com um estágio de lixiviação não mantendo constante a concentração inicial de  $100\text{g}/\text{l}$ ;  $t = 6$  horas.

TESTE	Hg FINAL (mg/kg)	EXTRAÇÃO (%)	TENSÃO (V)	pH	CONSUMO	
					NaCl (kg/t)	Energia (kwh/t)
T18	2,4	64,5	3,0	7,5 - 9,0	-	-
T19	2,3	66,0	3,2	7,0 - 7,5	-	-
T20	1,5	78,0	3,2	6,8 - 7,2	132	190
T21	0,7	90,0	2,8	6,0 - 7,5	88	167

Teor inicial de Hg =  $6,8\text{mg}/\text{kg}$

Os resultados expressos na Tabela 6 e Figura 3 mostram que o controle do pH é de grande importância, não só para que se obtenha melhores extrações, como também menores consumos de reagentes e energético.

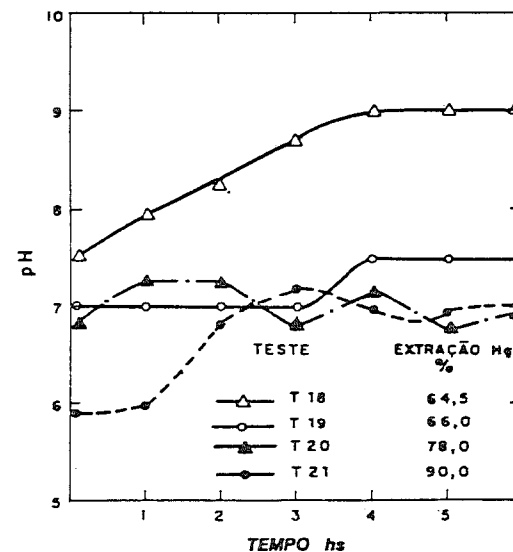


Figura 3 - Variação do pH x tempo e sua influência na extração de Hg.

Na próxima série de testes (T22 a T26), trabalhou-se em três estágios de lixiviação, simulando o que seria uma extração em contracorrente. A cada intervalo de 2 horas fez-se a retirada de alíquotas sólidas para análise de mercúrio, e constatou-se que em alguns casos o tempo de lixiviação pode decrescer para 4 horas. Os resultados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de extração de mercúrio com três estágios de lixiviação retomando com solução fresca de NaCl = 100g/l.

Teste	NaCl (g/l)	Tempo (h)	Hg Final (mg/kg)	Extração (%)	Tensão (V)	pH	CONSUMO	
							NaCl (kg/t)	Energia (kwh/t)
T22	100,0	2	1,50	77,9	3,1	6,2-6,9	-	-
		4	1,50	77,9				
		6	1,40	79,5				
T23	100,0	2	1,70	75,0	3,0	6,2-7,0	-	-
		4	1,30	80,9				
		6	0,78	88,5				
T24	100,0	2	1,60	76,5	3,2	6,7-7,4	-	-
		4	1,27	81,3				
		6	0,68	90,0				
T25	100,0	2	1,26	81,5	3,2	6,3-7,1	-	-
		4	1,25	81,6				
		6	0,51	92,5				
T26	100,0	2	1,26	81,5	3,2	6,0-7,0	156,0	177
		4	0,50	92,5				
		6	0,50	92,5				

Teor inicial de Hg = 6,8mg/kg.

Como se observa, alguns resultados da Tabela 7 apresentaram valores de extração superiores a 0,5mg Hg/kg, para as mesmas condições. O que ocorreu foi que não foram empregados eletrodos da mesma qualidade nesta série de testes, pois apresentaram porosidade e começaram a desintegrar-se no decorrer dos testes (principalmente o anodo), sendo por isso abandonados.

Segundo Mantell, o eletrólito no anodo poroso se consome muito mais rapidamente do que a massa principal da solução, com o subsequente desprendimento de oxigênio, oxidação do anodo e produção de impurezas de CO<sub>2</sub> no cloro. A adição de óleos do tipo secante, substâncias resinosas ou outros materiais, fazem aumentar a densidade aparente e diminuir a porosidade do eletrodo.

Como se verifica pelo Teste 26, ao atingir 4 horas de lixiviação, a extração do mercúrio permaneceu estacionária, mesmo operando-se as 2 horas restantes com solução fresca. Este comportamento sugere que se interprete como sendo 0,5mg/kg, o valor limite que o processo atinge nas condições em que se trabalhou. De qualquer forma, quando forem verificados alguns pontos com maior acuidade, esse valor será devidamente checado.

Na última seqüência dos testes T27 a T31, objetivou-se operar somente com um estágio atingindo a mesma extração obtida nos testes de três estágios. Primeiramente, realizou-se um teste "em branco", com a finalidade de produzir NaOCl, verificar os consumos de Cl<sub>2</sub> e energético. A partir deste resultado e daqueles obtidos nos testes T20, T21 e T26, principalmente o T21 que apresentou o menor consumo, manteve-se a concentração inicial constante, adicionando-se NaCl no decorrer do teste. Da mesma forma que nos testes anteriores, retirou-se alíquotas nos tempos de 2, 4 e 6 horas para analisar o teor de mercúrio. Os resultados podem ser verificados na Tabela 8.

**Tabela 8 - Resultados de extração de mercúrio com um estágio e mantendo constante a concentração de NaCl para 100g/l**

Teste	NaCl (g/l)	Tempo (h)	Hg Final (mg/kg)	Extração (%)	Tensão (V)	pH	CONSUMO	
							NaCl (kg/t)	Energia (kwh/t)
T27	100,0	6	-	-	2,9	6,9-7,4	174	177
T28	100,0	2	0,81	88,1	3,1	6,0-7,0	78	172
		4	0,79	88,4				
		6	0,49	93,0				
T29	100,0	2	0,68	90,0	3,1	6,0-7,0	47	173
		4	0,51	92,5				
		6	0,49	93,0				
T30	150,0	2	0,57	91,6	3,1	6,0-7,0	132	184
		4	0,56	91,8				
		6	0,48	92,0				
T31*	150,0	2	0,67	90,1	3,0	6,0-7,0	333	160
		4	0,49	92,8				
		6	0,52	93,0				

Teor Inicial de Hg = 6,8mg/kg.

\* Adicionada solução fresca nos tempos t = 2 horas e t = 4 horas.

Os resultados expressos na Tabela 8 indicam os melhores resultados para concentração de 100g/l sendo mantida constante no decorrer dos testes. Também nestas condições, o valor mínimo atingido foi 0,5mg Hg/kg, como verificado anteriormente. Outro dado importante refere-se ao tempo de lixiviação, que pode ser de 4 horas. Essas condições serão utilizadas na planta piloto, onde espera-se reprodutibilidade dos resultados.

## 5. CONCLUSÕES

Em escala de laboratório o processo de eletrooxidação para solubilização de mercúrio mostrou-se viável, resultando um material com 0,5mg/kg e consumo energético na faixa de 160 e 170 kwh/tonelada de rejeito tratada.<sup>5</sup> Por ocasião do término deste tra-

<sup>5</sup>Oportuno esclarecer que neste trabalho não foi dado ênfase à extração do ouro,

balho, iniciavam-se estudos específicos objetivando um decréscimo do consumo energético, bem como no tempo de operação. Será dedicada maior atenção ao espaçamento entre os eletrodos e a densidade de corrente. A otimização destes parâmetros deverá ser utilizada na usina piloto que será instalada em Poconé.

Quanto ao mercúrio em solução, paralelamente foram desenvolvidos estudos de precipitação com pó de zinco, que também precipita o ouro solubilizado durante o processo.

## BIBLIOGRAFIA

- \* SATER, W. L.; SIMPSON, W. W.; SANDBERG, R. G. - Mercury Removal from Gold Cyanide Leach Solution. *Minerals and Metallurgical Processing.*, n. 56, May, 1984.
- \* SHEYA, S. A. N., MAYSILLES, Y. H.; SANDBERG R. G. - Selective Electrowinning of Mercury from Gold Cyanide Solutions. Washington: Bureau of Mines, 1980 (RL 9191).
- \* SCHEINER, B. J. LINDSTROM, R. E.; SHANKS, D. E. - Recovery of Mercury from Cinnabar Ores by Electrooxidation. Washington: Bureau of Mines, 1973 (RL 7750).
- \* MANTELL, C. L. *Electrochemical Engineering*, 4<sup>a</sup> ed., New York: McGraw Hill Book Company, INC., 1962.
- \* SOBRAL, L. G. S. - Recuperação Hidrometalúrgica do Mercúrio. *Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental*. Rio de Janeiro: CETEM, 1989 (RL 365).
- \* FOERSTER, F. & MULLER, E. Z. - *Elektrochemn*, v. 8, p. 665, 1902.

embora 1mg Au/kg solubilizado torne o processo economicamente viável