



# ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE OURO

Karoline Kaiser Ferreira

## **PROJETO FINAL DE CURSO**

### **Orientadores**

Carlos Alberto das Chagas Jr., D.Sc.

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc.

Julho de 2017

# ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE OURO

*Karoline Kaiser Ferreira*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Química Industrial.

Aprovado por:

---

Marcelo Mendes Viana, D.Sc.

---

Aline Maria dos Santos Teixeira, D.Sc.

---

Ricardo Gonçalves César, D.Sc.

Orientado por:

---

Carlos Alberto das Chagas Jr., D.Sc.

---

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2017

Ferreira, Karoline Kaiser.

Estudo de Caracterização de Rejeitos de Mineração de Ouro/ Karoline Kaiser Ferreira.  
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

LXXII, 84 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,  
2017. Orientadores: Carlos Alberto das Chagas Jr e Fernanda Arruda Nogueira Gomes da  
Silva.

1. Rejeito de Flotação 2. Resíduo de Cianetação 3. Caracterização. Projeto Final de  
Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Carlos Alberto das Chagas Jr, D.Sc. e Fernanda  
Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc. I. Estudo de Caracterização de Rejeitos de  
Mineração de Ouro.

Aos meu pais, Marly e Antônio,  
que me ensinaram o caminho do aprendizado,  
da bondade e da perseverança.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que nos dá o nosso bem mais precioso: a vida.

Aos meus queridos pais Antônio e Marly, que sempre acreditaram em mim, sempre estiveram ao meu lado me dando apoio, me aconselhando, me consolando.

Ao meu irmão Vinicius pela grande amizade e carinho que tem comigo. Aos meus sobrinhos Clara e Davi pelos momentos de diversão e descontração. Aos meus avós, Laura e Marino, tios, primos, que mesmo longe, sempre torceram por mim.

Aos meus amigos da UFRJ de 2011.2, Dayani, Vilma, Isabel, Patrick. Obrigada por rir e chorar comigo durante todos esses anos. Meus dias são muito melhores com vocês. Aos meus amigos Daniel, Ana Luiza, Penélope e Tahine. Obrigada pela grande amizade e apoio durante tantos anos.

Ao Fabiano Augusto Costa Mafra Passos, pela amizade e parceria nos trabalhos de IC desde 2013. Esse projeto nada seria sem sua ajuda na retirada de alíquotas, na paciência para escutar minhas reclamações, e também, na alegria ao compartilhar conquistas.

A minha orientadora Fernanda Arruda, pelas grandes oportunidades que meu deu durante a graduação, pelos ensinamentos, apoio, compreensão e, acima de tudo, pela amizade. Agradeço por ter tido sempre muita paciência comigo principalmente na reta final da graduação.

Ao meu orientador Carlos Alberto, pela orientação acadêmica, pela paciência e por estar sempre disponível a esclarecer dúvidas.

Ao CETEM pela oportunidade de desenvolver esse projeto e pela infraestrutura.

Aos técnicos e servidores do CETEM pela ajuda diária no trabalho, em especial ao Fábio Novaes e ao Tio Gilvan, que estão sempre dispostos a ajudar com a maior boa vontade. Meu muito obrigada aos dois.

Ao Instituto de Química da UFRJ pela infraestrutura cedida para os ensaios de lixiviação. Ao Prof Ricardo Cesar e toda equipe do laboratório LECOTOX (IGEO/UFRJ) pelos bioensaios de toxicidade.

A Prof<sup>a</sup> Aline Maria dos Santos pela grande ajuda na interpretação das análises de lixiviação. Obrigada pela paciência.

A Escola de Química pela formação, pelos grandes professores que tive, e pelas experiências que não só me fizeram crescer profissionalmente, mas também como pessoa.

Por fim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta nesse trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

## **ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE OURO**

Karoline Kaiser Ferreira

Julho, 2017

Orientadores: Carlos Alberto das Chagas Jr., D.Sc.

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc.

A mineração é um dos setores da economia mais estratégicos para o Brasil, mas, a geração de resíduos é um dos seus principais problemas, assim, estudos que possam contribuir para a caracterização desses materiais dispostos em barragens são importantes. Este trabalho teve como objetivo a caracterização, a avaliação de liberação de metais potencialmente tóxicos e a avaliação da ecotoxicidade do rejeito e do resíduo dos processos de flotação e de cianetação da mineração de ouro. As amostras foram homogeneizadas e quarteadas, obtendo-se alíquotas de rejeito de flotação (RF), resíduo de cianetação sólido (RCS) e uma fração aquosa da polpa do resíduo de cianetação (RCA) e caracterizadas por DRX, MEV, FRX e ICP-OES. Ensaio de lixiviação foram realizados em meio aquoso e em solução de ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (sólido:líquido 1:10), por contato a 100 rpm por 768 h. Bioensaios agudos de toxicidade e de fuga com minhocas foram conduzidos em diferentes dosagens. RF e RCS são constituídos por quartzo e argilominerais e minerais sulfetados foram observados em RCS. Dentre os elementos químicos quantificados para RF e RCS observou-se teores (ppm) de As (13,30 e 343), Pb (136 e 13.000), Cd (3,6 e 84,60), Cr (130 e 260) e Zn (399 e 7.900), respectivamente. Na lixiviação ocorreu rápida solubilização de Pb, Cd e Zn em 96 h, seguida de uma liberação mais lenta, tendendo ao equilíbrio. Para os bioensaios, RF apresentou baixa toxicidade, RCS apresentou CL50 de 27,6%, e em RCA, não houve mortalidade e variação de biomassa. No entanto, os bioensaios de fuga mostraram que em Latossolo:RCS, as minhocas tendem a fugir do solo contaminado.

Palavras-chaves: Rejeito de Flotação, Resíduo de Cianetação, Caracterização

Abstract of Final Course presented to School of Chemistry as a partial fulfillment of the requirements to obtain the degree of Bachelor in Industrial Chemistry.

## STUDY OF CHARACTERIZATION OF TAILINGS FROM GOLD MINING

Karoline Kaiser Ferreira

July, 2017

Advisors: Carlos Alberto das Chagas Jr., D.Sc.

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc.

Mining is one of the most strategic economy's sectors for Brazil, however, the generation of waste is one of the main issues related to this activity. Thus, studies that can contribute to a detailed knowledge of the physical, chemical and biological characteristics of the wastes and tailings disposed into dams are extremely important, since they can be considered as a source of contamination. The aim of this work was to characterize and assess the release of potentially toxic metals by means of leaching tests in workbench, as well as the evaluating their ecotoxicity of tailings from flotation and cyanidation processes of gold mining. The samples were prepared following homogenization and quartering steps, obtaining amounts from flotation (FW), solid cyanidation (SCWS) and an aqueous fraction from the cyanidation residue (ACW) pulp. The material was initially characterized by XRD, XFR, SEM and ICP-OES. Leaching tests were performed by aqueous medium and a 0.1 mol L<sup>-1</sup> acetic acid solution in the solid: liquid ratio of 1:10 on an orbital shaker table at 100 rpm for 32 days (768 h). Acute and avoidance bioassays with earthworms (*Eisenia andrei*) were conducted at different dosages. Sample: Ferralsol with FW, SCW and ACA. FW and SCW were characterized by containing quartz and clay minerals, such as muscovite, dolomite and chamosite. Peaks related to sulfite minerals pyrite, galena and spharelite were observed in RCS. By means of the ICP-OES analysis, As (13,30 and 343), Pb (136 and 13,000), Cd (3,6 and 84,60) were quantified for the flotation and cyanidation Cr (130 and 260) and Zn (399 and 7,900), respectively. The leaching tests showed a fast solubilization of Zn, Cd, and Pb in the first 96 h, followed by a slower release, tending to equilibrium. According to the bioassays, the WF sample was characterized as having low toxicity. The SCW sample showed an estimated LC50 of 27.6%, and in ACW, there was no mortality and biomass variation of the earthworms in an expressive way. However, avoidance bioassays have shown that in mixtures of Ferralsol:RC, earthworms tend to escape from the contaminated soil.

Key Words: Flotation waste, Cyanidation waste, Characterization

# ÍNDICE

<b>Índice de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Índice de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 – Objetivo</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
3.1 Mineração de Ouro no Brasil	4
3.2 Processo de Obtenção de Ouro	7
3.2.1 Beneficiamento	8
3.2.2 Hidrometalurgia	11
3.3 Barragens de Rejeitos	16
3.3.1 Rejeitos de Mineração de Ouro	18
3.4 Metais Pesados	20
3.4.1 Chumbo (Pb)	24
3.4.2 Cádmio (Cd)	26
3.4.3 Zinco (Zn)	26
3.4.4 Arsênio (As)	27
3.5 Toxicidade	29
<b>Capítulo 4 – Materiais e Métodos</b>	<b>31</b>
4.1 Amostragem	31
4.1.2 Preparação das Amostras: Rejeito de Flotação (RF) e Resíduo de Cianetação (RC)	31
4.2 Ensaio de Lixiviação	32
4.3 Ensaio de Ecotoxicidade	34
4.3.1 Bioensaio Agudos	34
4.3.2 Bioensaio de Fuga	35
4.4 Caracterização	36
4.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)	36
4.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	36
4.4.3 Análise Elementar de Carbono e Enxofre	37
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.4.5 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma	
	vii



Acoplado Indutivamente (ICP-OES)	37
4.4.6 Cromatografia Iônica	38
<b>Capítulo 5 – Resultados e Discussão</b>	<b>39</b>
5.1 Caracterização dos Rejeitos de Mineração de Ouro	39
5.2 Ensaio de Lixiviação	48
5.3 Ensaio de Ecotoxicidade	56
<b>Capítulo 6 – Conclusões</b>	<b>63</b>
<b>Capítulo 7 – Trabalhos Futuros</b>	<b>65</b>
<b>Capítulo 8 – Referências Bibliográfica</b>	<b>66</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> – Principais Reservas de Ouro no Brasil (LOBATO <i>et al.</i> , 2016)	<b>6</b>
<b>Figura 3.2</b> – Fluxograma de Beneficiamento de Minério de Ouro da Rio Paracatu S.A. (Monte <i>et al.</i> , 2001)	<b>10</b>
<b>Figura 3.3</b> – Diagrama de distribuição de espécies para o sistema HCN/CN <sup>-</sup> a 25°C (Adaptado de ESTAY <i>et al.</i> , 2012)	<b>13</b>
<b>Figura 3.4</b> – Célula Eletrolítica para Eletrodeposição de Ouro (DUTRA, 2002)	<b>15</b>
<b>Figura 3.5</b> – Bacia de Rejeito de Flotação (A) e de Cianetação (B) (Fonte: Empresa de mineração localizada no Mato Grosso.)	<b>18</b>
<b>Figura 4.1</b> – Pilha de homogeneização cônica e prismática, em (A) RF, e, em (B), RCS	<b>32</b>
<b>Figura 4.2</b> – Mesa agitadora orbital utilizada nos ensaios de lixiviação	<b>33</b>
<b>Figura 4.3</b> – Ensaios agudos com <i>E. andrei</i> em Solo Artificial, Latossolo puro e mistura de resíduo em diferentes concentrações	<b>35</b>
<b>Figura 4.4</b> – Bioensaio de fuga realizado com <i>Eisenia andrei</i>	<b>36</b>
<b>Figura 5.1</b> – Difratrogramas de Raios X (Co K $\alpha$ ) dos rejeitos RCS (A), e RF (B)	<b>40</b>
<b>Figura 5.2</b> – Micrografias do rejeito RF. Em (A) partículas de quartzo, e em (B), partículas finas de argilominerais	<b>44</b>
<b>Figura 5.3</b> – Mapeamento, por meio do EDS, dos elementos Si e Al na amostra de rejeito RF	<b>45</b>
<b>Figura 5.4</b> - Mapeamento, por meio do EDS, dos elementos As, Ca, Mg e Fe na amostra de rejeito RF	<b>46</b>
<b>Figura 5.5</b> – Micrografia do resíduo de cianetação (RCS), em (A) visão geral da amostra e, em (B) observa-se grânulos maiores característicos do quartz	<b>47</b>
<b>Figura 5.6</b> – Mapeamento, por meio do EDS, dos elementos Fe, Pb e S na amostra de resíduo RCS	<b>48</b>
<b>Figura 5.7</b> – Perfil da curva de extração de Pb em RCS lixiviado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup>	<b>49</b>

<b>Figura 5.8</b> – Perfil da curva de extração de Zn e Cd em RCS lixiviado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup>	<b>50</b>
<b>Figura 5.9</b> – Perfil da curva de extração de Zn e Cd em RCS lixiviado com água	<b>51</b>
<b>Figura 5.10</b> – Perfil da curva de extração de Pb em RF lixiviado com ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup>	<b>52</b>
<b>Figura 5.11</b> – Perfil da curva de extração de Cd em RF lixiviado com água e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup>	<b>53</b>
<b>Figura 5.12</b> – Perfil da curva de extração de Zn em RF lixiviado com água e ácido acético 0,1 mol L <sup>-1</sup>	<b>54</b>
<b>Figura 5.13</b> – Sobrevivência e biomassa dos adultos de <i>Eisenia andrei</i> em bioensaio agudo em misturas de RCS:Latossolo 0, 10, 15, 25, 30 e 50%	<b>59</b>
<b>Figura 5.14</b> – Sobrevivência e biomassa dos adultos de <i>Eisenia andrei</i> em bioensaio agudo em misturas de RCA:Latossolo 0, 10, 15, 25, 50 e 100%	<b>60</b>
<b>Figura 5.15</b> – Percentual de fuga dos adultos de <i>Eisenia andrei</i> em misturas de RF:Latossolo 0, 10, 30 e 50%	<b>61</b>
<b>Figura 5.16</b> – Percentual de Fuga de adultos de <i>Eisenia andrei</i> em misturas de RCS:Latossolo 5, 10 e 15% e RCA:Latossolo 100% <i>in natura</i>	<b>62</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Principais Empresas Produtoras de Ouro em 2015 (Adaptado do Anuário Mineral Brasileiro, DNPM, 2016)	<b>7</b>
<b>Tabela 3.2</b> - Características de águas de drenagem ácida (SOUZA, 2010)	<b>20</b>
<b>Tabela 3.3</b> – Valores limites permitidos pela Norma NBR 10004 para ensaios de periculosidade (lixiviação)	<b>23</b>
<b>Tabela 3.4</b> – Relação entre o produto de solubilidade e a biodisponibilidade de minerais de Pb e a influência do tamanho de partícula na biodisponibilidade (Adaptado de Bosso e Enzweiler, 2008)	<b>25</b>
<b>Tabela 5.1</b> – Resultados dos teores de C e S por meio da Análise Elementar e teores dos elementos convertidos em óxidos quantificados por FRX das amostras RF e RCS	<b>42</b>
<b>Tabela 5.2</b> – Identificação dos elementos presentes nas amostras RF, RCS e RCA por ICP-OES e cromatografia de íons	<b>43</b>
<b>Tabela 5.3</b> – Resultados da análise das amostras RF e RCS lixiviadas por ICP-OES em comparação com os limites dos elementos inorgânicos analisados na água doce (classe I e III) e subterrânea	<b>55</b>
<b>Tabela 5.4</b> – Valores limites dos metais As, Cr, Cu, Cd, Pb e Zn no solo de acordo com resolução CONAMA 420	<b>56</b>
<b>Tabela 5.5</b> – Resultados das concentrações dos metais As, Cr, Cu, Cd, Pb e Zn no solo puro (0%) e nas misturas RCS:solo (10, 30 e 50%)	<b>57</b>
<b>Tabela 5.6</b> – Fatores de contaminação dos metais As, Cr, Cu, Cd, Pb e Zn em solos tratados com diferentes doses de resíduo de cianetação sólido	<b>58</b>

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Historicamente, o Brasil sempre teve uma forte relação com a busca e o aproveitamento de seus recursos minerais. A mineração é um dos setores básicos da economia do país, que sempre contribuiu com importantes insumos, garantindo o bem estar e a melhoria da qualidade de vida (FARIAS, 2002).

Contudo, ainda que a mineração seja considerada uma atividade essencial à economia, suas operações têm alto potencial de gerar impactos negativos ao ambiente. Logo, devem ser realizadas com responsabilidade social e ambiental, estando fundamentadas nos preceitos do desenvolvimento sustentável, visando a minimização dos impactos e adequando a destinação dos resíduos gerados (SOUZA, 2010).

Rejeitos dispostos em barragens são um dos maiores impasses enfrentados pelas mineradoras, por ser uma fonte potencial de contaminação de solo e de recursos hídricos. A má disposição desse material e um projeto falho de contenções são capazes de ocasionar grandes desastres ambientais. Com o tempo, a ação de intempéries pode lixiviar os elementos químicos presentes no rejeito, liberando-os no meio ambiente em níveis prejudiciais aos organismos, provocando um desequilíbrio no ecossistema da região afetada.

Outro agravante desse cenário, é o fenômeno conhecido como drenagem ácida de mina (DAM), que ocorre quando rejeitos caracterizados por conter minerais sulfetados são oxidados, e em presença de água gera-se uma solução ácida. Esta solução pode agir como agente lixiviante dos minerais contendo metais como Al, Mn, Cu, Cr, As, Zn, Pb, Hg e Cd, produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico. Caso o percolado alcance o solo e os corpos hídricos próximos, pode contaminar suas águas tornando-as impróprias para uso por muito tempo depois de cessadas as atividades de mineração (BORMA e SOARES, 2002).

O minério de ouro explorado por mineradoras é característico por conter ouro associado a minerais sulfetados, como pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), arsenopirita ( $\text{AsFeS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), entre outros. Os rejeitos desse processo são oriundos das etapas de beneficiamento (flotação) e extração do metal de interesse por lixiviação (cianetação), e são constituídos dos minerais de ganga (quartzo, dolomita, muscovita e outros

argilominerais), reagentes orgânicos e complexos de cianeto utilizados no processo, e ainda os minerais sulfetados que podem gerar a DAM.

Dessa forma, conhecer a natureza mineralógica e química desses rejeitos é de suma importância para uma boa gestão desses resíduos, assim como, a avaliação de possíveis impactos ambientais caso ocorra a disposição do material no meio ambiente. Recentemente, estudos vem associando a liberação de metais pesados - atualmente denominados como metais potencialmente tóxicos - com a sua biodisponibilidade, ou seja, com a capacidade de absorção de elementos químicos pelos seres vivos, obtendo-se assim informações sobre a toxicidade do resíduo estudado (ecotoxicidade). A acumulação desses elementos nos organismos causa alterações fisiológicas, além de se estender por toda cadeia trófica, configurando-se como um problema ecológico e de saúde pública (JARDIM, 2013).

Estudos de caracterização e avaliação ambiental de rejeitos de mineração de ouro interligado a uma avaliação ecotoxicológica são ainda pouco relatados na literatura. Em termos de relevância científica, esse projeto propõe um estudo de caracterização e toxicidade de rejeitos de mineração de ouro, assim como, a análise da lixiviação de metais pesados presentes no material. Desse modo, os resultados do trabalho poderão auxiliar em medidas de controle ambiental de barragens de rejeitos atuais e de futuros projetos na área de mineração de ouro.

## CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

O presente projeto de pesquisa teve por objetivo o maior conhecimento por meio da caracterização mineralógica e química do rejeito de flotação e do resíduo de cianetação de uma mineração de ouro primário, bem como avaliar os possíveis impactos ambientais que podem se desencadeados se a mineração não for conduzida de forma a mitigar os possíveis impactos negativos.

Desse modo, esta pesquisa foi desenvolvida segundo três fases, descritas a seguir:

1<sup>a</sup> Caracterizar química e mineralogicamente o rejeito da flotação e o resíduo da cianetação;

2<sup>a</sup> Avaliar o potencial de liberação de metais potencialmente tóxicos por meio da ação de agentes lixiviantes (água destilada e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>);

3<sup>a</sup> Estudar a ecotoxicidade do rejeito de flotação e do resíduo de cianetação em um cenário de disposição terrestre por meio do uso de minhocas da espécie *Eisenia andrei*

## CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 MINÉRIO DE OURO NO BRASIL

O ouro é um metal precioso que ocorre na natureza distribuído em pequenas quantidades. Pode ser encontrado em sua forma livre, geralmente, acompanhado de prata, ou associado a outros minerais (DANA-HURBULT, 1969; NETO, 2009).

Os filões de quartzo auríferos são as principais fontes de ouro primário juntamente com outros minerais sulfetados, como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), a arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), a esfarelita ( $\text{ZnS}$ ), a galena ( $\text{PbS}$ ), a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), dentre outros (DANA-HURBULT, 1969). O ouro também pode estar associado a minérios carbonáceos e ocorrer como teluretos (calaverita e crennerita ( $\text{AuTe}_2$ ), silvanita ( $\text{Au, Ag}$ ) $\text{Te}_4$  e petzita ( $\text{Ag, Au}$ ) $_2\text{Te}$ ). Formas raras são encontradas associadas à minerais de antimônio, selênio e bismuto, como a aurostibita ( $\text{AuSb}_2$ ), a fischesserita ( $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$ ) e a maldonita ( $\text{Au}_2\text{Bi}$ ) (MARON e SILVA, 1984).

Quando submetidos ao intemperismo, os filões auríferos liberam seu conteúdo de ouro, formando depósitos economicamente exploráveis. O metal pode permanecer no manto do solo e de encostas ou ser levado para cursos de rios próximos. No solo, é encontrado em uma concentração residual, denominado eluvião. Já em riachos formam-se depósitos de pláceres, denominados aluviões. Esse ouro livre pode ser recuperado pela amalgamação com o mercúrio em práticas garimpeiras (ABREU, 1973).

As jazidas primárias estão relacionadas às atividades ígneas, originando um ouro de emanações residuais dos magmas ácidos. Na maioria dos filões, o ouro encontra-se finamente dividido e uniformemente distribuído, fazendo com que sua identificação no minério não seja percebida a olho nu (DANA-HURBULT, 1969; ABREU, 1973).

O Brasil destaca-se mundialmente como um potencial produtor de ouro desde o século XVIII. No período de 1700 a 1850, correspondente ao ciclo do ouro, a produção chegava a 16 t por ano advindos de aluviões e outros depósitos superficiais explorados pelos Bandeirantes na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais (PORTO et al., 2002).



A partir dos anos 80, a descoberta do garimpo de Serra Pelada fez com que a produção brasileira saltasse de cerca de 20 t para 100 t anuais. Entretanto, este crescimento foi atribuído em sua totalidade ao aumento da produção garimpeira, principalmente, na região amazônica. A partir de 1988, a produção começou a decair em decorrência da diminuição do preço do ouro (aproximadamente US\$ 300,00 a onça troy), e da exaustão das reservas de ouro aluvião pelas práticas garimpeiras (PORTO et al., 2002). A onça troy é a unidade de massa utilizada comercialmente para gemas e metais preciosos e equivale a 31,1 g.

O primeiro *boom* brasileiro de ouro deu-se entre 1983 e 1990, quando pelo menos oito minas foram abertas. Do início a meados dos anos 2000, o segundo *boom* de ouro iniciou-se com o aumento da produção, em parte devido à abertura de novas minas, como Chapada (GO), Cuiabá, Lamego, Turmalina (MG) e Mamão (PA) (LOBATO et al., 2016).

Atualmente, o Brasil tem uma participação de 2,8% na produção mundial de ouro e ocupa a posição de 11º maior produtor. Segundo os últimos dados do Sumário Mineral de 2015, em 2014 a produção nacional total foi de, aproximadamente, 81 t, cerca de 71 t advindas de mineradoras e 9,9 t de garimpos (HEIDER e ANDRADE, 2015).

As principais reservas de ouro no Brasil estão localizadas nos estados de Minas Gerais (com destaque para o Quadrilátero Ferrífero), Pará (região de Carajás), Mato Grosso, Goiás, Bahia, Tocantins, Rio Grande do Norte, Amapá e Rio Grande do Sul, conforme observado na Figura 3.1 (LOBATO et al, 2016).



**Figura 3.1** – Principais Reservas de Ouro no Brasil (LOBATO et al., 2016).

Todavia, apenas cinco estados são responsáveis por quase 88% da produção de ouro primário. Dentre eles destacam-se Minas Gerais com 38,5%, seguido pelo Pará (20%), Mato Grosso (12,7%), Goiás (12,5%) e Bahia (6,2%). As cinco maiores empresas produtoras no país (Tabela 3.1) foram: Kinross, AngloGold Ashanti, Salobo Metais, Mineração Serra Grande e Beadell Brasil (DNPM, 2016).

**Tabela 3.1** – Principais Empresas Produtoras de Ouro em 2015 (Adaptado do Anuário Mineral Brasileiro, DNPM,2016)

<b>Empresa</b>	<b>UF</b>	<b>Participação (%)</b>
Kinross	MG	18,8
Anglo Gold Ashanti	MG	17,33
Salobo Metais	PA	8,43
Mineração Serra Grande	GO	5,40
Beadell Brasil	AP	5,16

Segundo o Informe Mineral do primeiro semestre de 2016 (DNPM, 2016), o ouro está em quarto lugar no ranking das dez substâncias minerais com maior participação no total das receitas de Compensação Financeira por Exploração de Recursos Minerais (CFEM, como é chamado o royalty do setor mineral), com participação de 4,0%. Estima-se que metade do ouro extraído no mundo, aproximadamente, 2,1 mil toneladas, se destina à produção de joias. Outros consumidores são os investidores, os bancos centrais, e a indústria eletrônica, que em 2016 comprou apenas 253 toneladas (CAETANO, 2017). Ultimamente, o ouro está sendo cotado em torno de 1.266 dólares por onça troy, o equivalente a 133 reais por grama (INFOMINE, 2017).

No Brasil, o mercado consumidor demandou em 2014 um total estimado de 29 t do metal, já considerando a reciclagem, aferida pelo mercado em 15 t. A principal aplicação de ouro metálico também é na cadeia de joias. Nela, avalia-se que há uma movimentação da ordem de 5,5 bilhões de dólares e com 350.000 empregos neste setor em 2012/2013, segundo avaliação do IBGM (Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos) (CAETANO, 2017).

### **3.2 PROCESSAMENTO DO MINÉRIO DE OURO**

A obtenção de ouro na grande mineração envolve primeiramente etapas de beneficiamento, e por último, uma rota hidrometalúrgica para a extração do metal.

O primeiro estágio consiste na preparação, na adequação granulométrica do minério e na concentração dos minerais de interesse, onde são ajustadas as propriedades físicas e químicas do sólido, tais como a granulometria, a composição, o teor, a natureza química e a porosidade, para as etapas hidrometalúrgicas subsequentes.

Já nas etapas hidrometalúrgicas, são envolvidas majoritariamente reações de dissolução seletiva de minerais contendo o ouro por meio do contato do minério concentrado com uma solução aquosa lixiviante (CIMINELLI, 2007).

### **3.2.1 Beneficiamento**

O beneficiamento do minério de ouro distingue-se dos demais métodos de tratamento por apresentar algumas peculiaridades, uma vez que se trata de um metal precioso, caracterizado por sua alta densidade e maleabilidade.

É essencial que na preparação as partículas de ouro livre sejam preservadas e que no beneficiamento a recuperação do ouro contido seja priorizada, ficando o teor de ouro no concentrado e a rejeição de impurezas como objetivos secundários (PERES et al., 2002). As etapas de beneficiamento utilizadas na obtenção de ouro são: britagem, moagem, classificação, concentração gravítica e flotação.

#### **Britagem**

O beneficiamento inicia-se com a britagem onde os blocos de minério obtidos na lavra são fragmentados. A etapa ocorre em três estágios, com britagens primária, secundária e terciária, a fim de reduzir cada vez mais o tamanho das partículas para maior liberação do minério. Neste estágio, as partículas passantes no britador possuem um tamanho de partícula de, aproximadamente, 10 mm (MONTE et al., 2001).

#### **Moagem**

A moagem é realizada em moinho de bolas, fragmentando o produto proveniente da etapa de britagem. Nessa fase, é importante adequar a granulometria do minério à

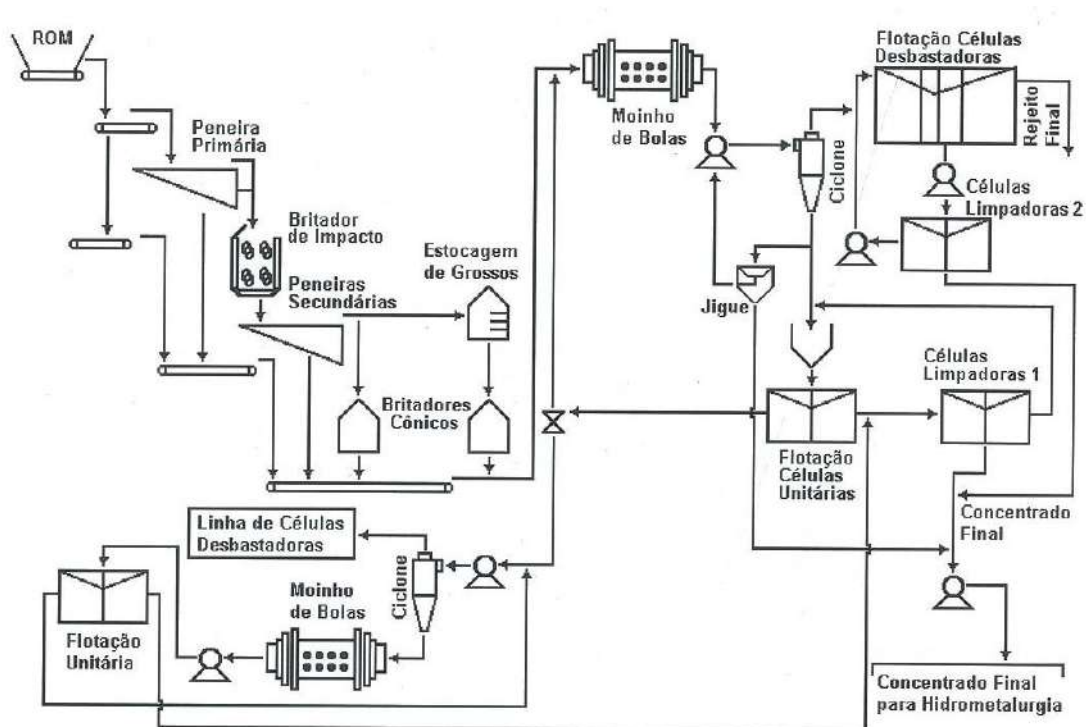
etapa de concentração e às próximas etapas de beneficiamento. Após a moagem o produto final possui  $D_{80}$  igual a  $75\ \mu\text{m}$ , ou seja, 80% do material possui granulometria de  $75\ \mu\text{m}$  (MONTE et al., 2001; PERES et al., 2002).

### **Classificação**

Nessa etapa, o minério é classificado na granulometria de liberação das partículas do mineral de interesse, em uma bateria de hidrociclones. O *overflow* apresenta  $D_{92}$  de  $147\ \mu\text{m}$  e alimenta a etapa de flotação nas células *scavenger*. As partículas finas do *underflow* ( $D_{25} = 147\ \mu\text{m}$ ) seguem para as células de flotação recuperadora (*rougher*). A Figura 3.2 ilustra um fluxograma do beneficiamento em uma mineradora de ouro. O material grosseiro advindo dessa corrente é direcionado para o circuito de jigagem (MONTE et al., 2001).

### **Concentração Gravítica (Jigagem)**

A concentração gravítica é uma operação unitária eficiente para a recuperação de partículas de ouro livre acima de  $200\ \mu\text{m}$ . Em jigsawes, a carga com granulometria acima da determinada na etapa de classificação é separada. As partículas leves são enviadas para a unidade de hidrometalurgia, juntando-se com o concentrado final de flotação (MONTE et al., 2001; PERES et al., 2002).



**Figura 3.2** – Fluxograma de Beneficiamento de Minério de Ouro da Rio Paracatu S.A. (Monte et al., 2001).

## Flotação

A flotação é uma operação de separação de partículas sólidas na qual são exploradas propriedades como diferença de densidade e de hidrofobicidade (natural ou induzida) entre o ouro, os minerais a ele associados e os minerais de ganga. Para o minério de ouro, são utilizados reagentes que recobrem a superfície dos minerais de interesse, tornando-os hidrofóbicos.

Os reagentes empregados variam de acordo com o tipo de flotação. Os coletores mais utilizados para a flotação de sulfetos contendo ouro pertencem à família dos tio-compostos, sendo os xantatos os mais usuais. Os xantatos são compostos derivados do ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), no qual dois átomos de oxigênio são substituídos por enxofre e um átomo de hidrogênio substituído por um radical alquila ou arila. Essas substâncias são caracterizadas pela baixa ou nenhuma atividade na interface líquido/ar (ação exclusivamente coletora, ausência de ação espumante), pela elevada atividade química em relação a ácidos, agentes oxidantes e íons metálicos e pela diminuição da solubilidade com o aumento da cadeia hidrocarbônica (PERES et al., 2002).

Em relação aos espumantes, os mais comuns são os surfactantes não iônicos, geralmente, álcoois de cadeia ramificada ou éteres. Os álcoois de cadeia linear tendem a formar filmes solidificados na interface líquido-gás, efeito indesejável. O espumante mais utilizado no processo de flotação de minério de ouro é o MIBC (metil isobutil carbinol) (PERES et al., 2002).

O processo é realizado em um circuito de células unitárias de flotação, incluindo células *cleaner* (limpadoras) e *rougher* (desbastadoras). Os minerais portadores de ouro aderem-se às bolhas de ar, que são coletados na espuma flotada. As demais partículas são descartadas junto com a água na bacia de rejeitos. O teor médio de ouro no rejeito é de 0,11 g t<sup>-1</sup>. Por fim, o concentrado da usina é enviado para uma nova moagem com a finalidade de reduzir o tamanho das partículas até que 95% do material passante se encontre abaixo de 44 µm. Após o beneficiamento mineral o concentrado segue para as etapas de hidrometalurgia, a fim de se obter como produto final o ouro metálico (MONTE et al., 2001; PERES et al., 2002).

### 3.2.2 Hidrometalurgia

Rotas hidrometalúrgicas são empregadas na indústria para a produção de ouro, zinco, cobre, alumina, cobalto, terras-raras, urânio, níquel, dentre outros. Os processos visam a obtenção do metal de interesse via lixiviação ou extração por solvente do concentrado mineral obtido nas etapas de beneficiamento descritas no item 3.2.1.

A lixiviação é a principal etapa do processo de obtenção de ouro e consiste na dissolução seletiva de minerais contendo o metal ou metais de interesse por meio do contato entre o concentrado mineral e uma fase aquosa contendo ácidos geralmente, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), bases como hidróxidos de amônio e de sódio (NH<sub>4</sub>OH e NaOH) ou agentes complexantes como cianeto de sódio e hidróxido de amônio (NaCN e NH<sub>4</sub>OH), em condições variadas de pressão (de 1 a 5 atm) e de temperatura (usualmente de 25 a 250°C) (CIMINELLI, 2007).

Em linhas gerais, o agente lixiviante deve ter baixo custo, ser seletivo e de fácil recuperação após a sua ação. As operações podem ser realizadas em leito estático e tanques agitados. O primeiro inclui a lixiviação *in situ*, em pilhas (de rejeito, estéril ou minério) ou em tanques estáticos (*vat leaching*) (CIMINELLI, 2007).

Deve-se levar em consideração que a existência de material carbonáceo – extremamente refratário à cianetação – propicia adsorção dos metais da solução, diminuindo as recuperações de ouro. Alguns pré-tratamentos podem ser realizados como a utilização de aditivos que sejam adsorvidos, preferencialmente, pelo carvão, a flotação do material carbonáceo, a ustulação ou a oxidação via gás cloro (Cl<sub>2</sub>) (GRANATO, 1986).

Posteriormente, o licor obtido é tratado visando a sua purificação por meio da separação de elementos provenientes da dissolução da ganga e que podem afetar a etapa posterior de recuperação do metal e à concentração da solução contendo o metal dissolvido até os níveis adequados à etapa seguinte de recuperação. As etapas do processo convencional hidrometalúrgico são mais detalhadas a seguir.

### **Cianetação**

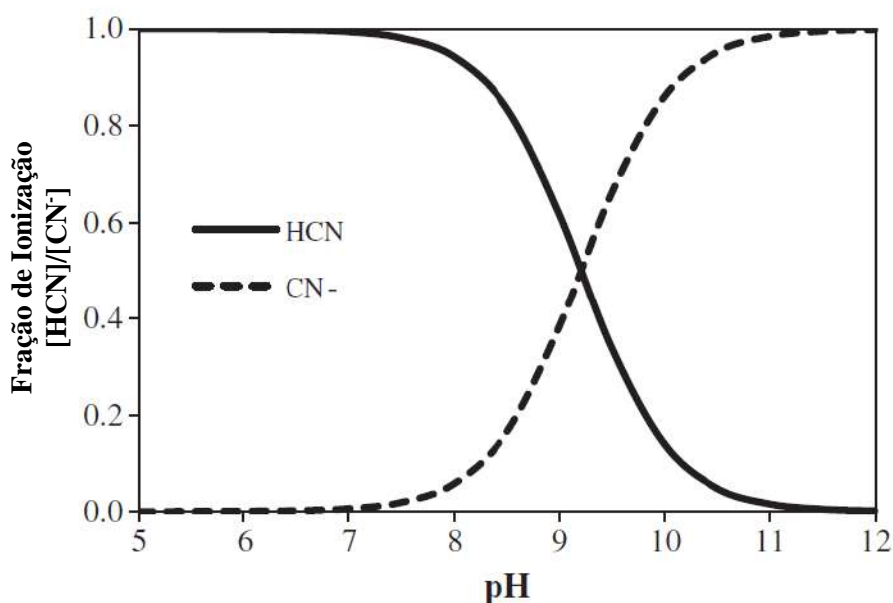
O circuito de lixiviação consta, primeiramente, de um tanque de pré-aeração (pré-oxidação), que visa a passivação de sulfetos solúveis na cianetação, até a oxidação completa de sulfetos portadores de ouro. A lixiviação em tanques agitados é a mais usual, e consta de tanques CIL – *Carbon in Leach* (lixiviação em carvão ativado) – dispostos em série. A combinação do oxigênio com os agentes complexantes (sais de cianeto) é capaz de estabilizar os íons em solução, pois ocorre a solvatação do sal pela água (Equação 3.1). Cianeto de sódio (NaCN) e de potássio (KCN) – são os mais utilizados por serem os solúveis em água, isto é, 48 e 50 g L<sup>-1</sup> para o NaCN e o KCN, respectivamente, ambos a 25°C (CIMINELLI e GOMES, 2002).



O pH é uma variável que deve ser controlada durante o processo de lixiviação, pois em valores abaixo de 9,2 há a formação de ácido cianídrico (HCN), de acordo com a Figura 3.3. A formação desse gás é indesejada tanto por questões ambientais (toxicidade do gás cianídrico – HCN) quanto por questões econômicas (perda de



reagente). Na prática industrial, o pH é mantido em torno de 10,5 (CIMINELLI e GOMES, 2002).

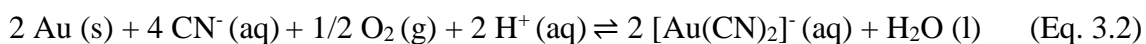


**Figura 3.3** - Diagrama de distribuição de espécies para o sistema HCN/CN<sup>-</sup> a 25°C  
(Adaptado de ESTAY et al., 2012)

Adicionalmente, há o fato de que pequena parte do cianeto utilizado age diretamente na dissolução do ouro. O consumo total de CN<sup>-</sup> irá depender da composição mineralógica do minério, do pH do meio e do seu tempo de contato com a polpa. Grande parte é consumida na complexação de outros metais como Ag, Cu, Ni, Zn, Fe e Hg, na formação de tiocianato e cianato e na formação de HCN. Apesar de haver a formação de cianato, a cinética de oxidação de CN<sup>-</sup> a CNO<sup>-</sup> é muito lenta, não afetando a viabilidade econômica do processo (CIMINELLI e GOMES, 2002).

A complexação do ouro com cianeto é apresentada na Equação 3.2. Nesta reação, o íon complexo dicianoaurato (I), [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, é adsorvido no carvão ativado, deixando em solução os demais cianocomplexos metálicos. É importante ressaltar que à exceção do mercúrio, o carvão ativado é mais seletivo em relação a ouro e a prata do que aos demais metais. A sequência de preferência de adsorção dos complexos

usualmente encontrados é  $\text{Au}(\text{CN})_2^- > \text{Hg}(\text{CN})_2 > \text{Ag}(\text{CN})_2^- > \text{Cu}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (FREITAS e COSTA, 2002)



Na dessorção, o carvão ativado carregado com complexo de ouro é transferido para a etapa de eluição, onde ocorre a dessorção do complexo por meio da lavagem com uma solução de cianeto de sódio (NaCN) e hidróxido de sódio (NaOH) a alta temperatura (60 e 80°C). Cerca de 60% do cianeto no rejeito é recuperado e retorna para os tanques CIL. A solução rica de complexo de ouro é transferida para as células eletrolíticas (MONTE et al., 2001).

A recuperação de ouro total do processo é aproximadamente de 72%, e o rejeito de cianetação apresenta um teor de ouro próximo de 1,0 g t<sup>-1</sup> (MONTE et al., 2001; CIMINELLI e GOMES, 2002).

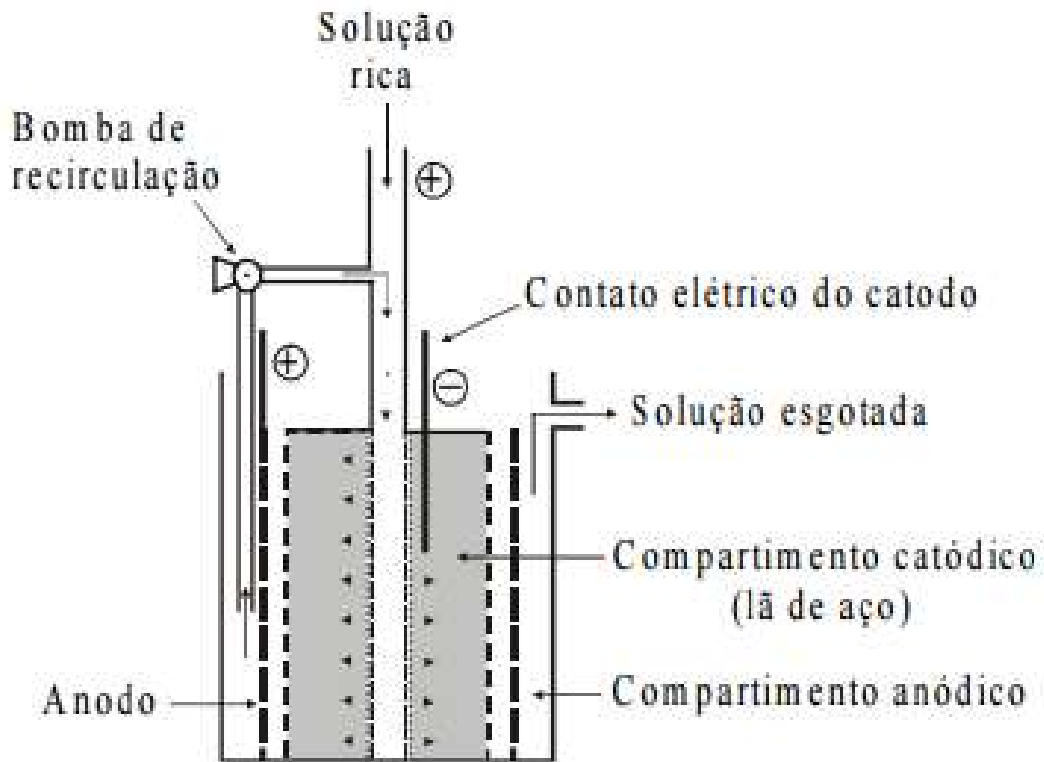
### **Extração Eletrolítica**

O ouro é recuperado do licor rico em uma célula eletrolítica desenvolvida inicialmente por Zadra (1950), e modificada ao longo dos anos para tornar mais eficiente o transporte de massa e o fluxo do eletrólito através da célula.

A célula é constituída de um tanque de aço inoxidável (Figura 3.4), onde o catodo, normalmente, é constituído por lã de aço-carbono num cartucho de malha de polipropileno. Quando se utiliza a técnica de redeposição, o material utilizado pode ser de lã de aço inoxidável (DUTRA, 2002).

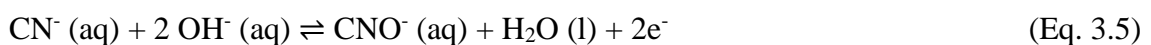
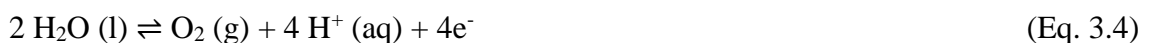
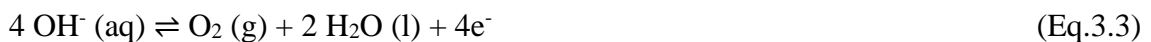
O anodo é constituído por aço inoxidável AISI 316, na forma de malha embora outros materiais como grafita e titânio também possam ser utilizados. A grafita e o titânio apresentam desvantagens por apresentar fragilidade e possuir custo elevado, respectivamente (DUTRA, 2002).

Dessa forma, o licor contendo o complexo de ouro, desorvido do carvão ativado, entra nas células eletrolíticas para deposição do ouro nos catodos. Após a saturação, os catodos são enviados para a fundição (ROENICK, 2013).



**Figura 3.4.** Célula Eletrolítica para Eletrodeposição de Ouro (DUTRA, 2002)

As reações que ocorrem no anodo são a de desprendimento de oxigênio em meio alcalino (Eq. 3.3), em meio ácido (Eq. 3.4) e a oxidação do íon cianeto a cianato (Eq. 3.5).



A principal reação no anodo é a redução do complexo de ouro a ouro metálico (Eq. 3.6). (DUTRA, 2002).



## Fundição e Refino

Após a eletrodeposição, os catodos são removidos das células eletrolíticas e preparados para a fundição em forno de indução de 50 kW.

O refino do ouro tem como principal objetivo a eliminação da prata e de outros metais de base presentes no *bullion* (massa bruta de ouro impuro), pela conversão destes em cloretos através de injeção de gás cloro. Como a temperatura de ebulição do cobre e da prata são maiores do que a usada no processo de refino (1.150°C), parte dessas impurezas ainda ficam associadas à liga de ouro (BARBOSA, 2002).

A recuperação total do processo chega a, aproximadamente, 90% e as barras apresentam um teor médio de 80% de ouro, 15% de prata e 5% de impurezas (Cu, Fe, Zn e Pb) (MONTE et al., 2001).

### 3.3 BARRAGENS DE REJEITOS

A mineração é um dos setores da economia mais estratégicos para o Brasil, representando 8% do PIB (Produto Interno Bruto). Apesar da diversidade de recursos minerais explorados no território brasileiro, a geração de rejeitos consiste em um dos principais problemas ambientais desse setor. Ademais, esse cenário é agravado pela diminuição do teor de jazidas exploradas, aumentando o volume de rejeitos produzidos.

Segundo Araújo (2006), rejeito de mineração é todo o material resultante de processos químicos e físicos envolvidos na extração dos metais de interesse. Os tamanhos das partículas geradas se encontram tipicamente na faixa granulométrica de areias finas, argilas e siltes (entre 0,002 mm e 0,2 mm). Além do material particulado, estão contidos nos rejeitos os reagentes utilizados durante o processo.

Dentre os principais impactos ao ecossistema ocasionados pela má disposição desse material, ressalta-se a contaminação do solo e dos recursos hídricos, desencadeado pela lixiviação e solubilização de metais pesados contidos no sólido, pela toxicidade dos reagentes utilizados, pelos ácidos gerados pela oxidação de compostos de enxofre, entre outros. Adicionalmente, o risco de ruptura das estruturas de barragens é um fator que preocupa a sociedade e os órgãos ambientais não só por causar danos ao meio ambiente, mas também ocasionar prejuízos socioeconômicos (AMORIM, 2007).

As barragens de rejeito podem ser construídas com material compactado proveniente de áreas de empréstimo, ou com material do próprio rejeito, partículas de granulometria mais grossa, que podem ser separadas pelo processo de ciclonagem (ARAÚJO, 2006). De acordo com Bissacot (2014), a disposição a céu aberto de barragens pode resultar em problemas de instabilidade geoquímica. As estruturas de contenção utilizadas também podem ser confeccionadas de geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD).

É necessário que as empresas mineradoras operem com responsabilidade social e que adotem políticas adequadas de gestão ambiental para evitar graves danos ao meio ambiente.

Em novembro de 2015, a mineradora Samarco Mineração S.A. protagonizou um dos maiores desastres ambientais da história do país. Segundo o relatório da Secretaria de Estado de Desenvolvimento Regional, Política Urbana e Gestão Metropolitana de Minas Gerais (2016), o rompimento da barragem de rejeitos de Fundão, na cidade de Mariana (MG), causou o despejo de 55 milhões de metros cúbicos de lama, advinda da usina de beneficiamento de minério de ferro. Além de deixar a região inabitável, e causar um grande desequilíbrio do ecossistema da região, os rejeitos seguiram o curso da bacia hidrográfica do Rio Doce, chegando até o seu deságue no oceano Atlântico.

Embora a empresa tenha afirmado que a lama não era tóxica, devido à composição mineralógica do rejeito (basicamente minerais de ganga como sílica), os laudos do mesmo relatório, citado anteriormente, mostraram a presença de metais como As, Cr, Cd, Hg, mas em níveis ainda permitidos. Todavia, os níveis de Pb, Al e Fe dissolvido, e Mn total, estavam acima do teor aceitável em todos os pontos do Rio Doce. Não foi observado valores de pH fora do limite estabelecidos pela legislação (entre 6 e 9), indicando pouco potencial de dissolução dos metais pesados nessa faixa de pH.

Portanto, é necessário compreender a composição química e mineralógica dos rejeitos de cada tipo de mineração de forma detalhada para uma gestão adequada desse material e o estudo dos possíveis impactos ambientais causados pela sua forma inapropriada de estocagem.

### 3.3.1 Rejeitos da Mineração de Ouro

Os rejeitos de mineração de ouro são provenientes tanto da etapa de beneficiamento quanto da etapa de hidrometalurgia (cianetação), sendo que este apresenta teor de ouro em torno de  $1 \text{ g t}^{-1}$ . Espera-se que esse teor seja menor no rejeito de flotação ( $0,11 \text{ g t}^{-1}$ ), pois os minerais portadores de ouro foram concentrados e seguiram o fluxo do processo, conforme descrito nos itens 3.2.1 e 3.2.2. Os rejeitos são dispostos na forma de polpa e são transportados por meio hidráulico para as barragens (Figura 3.5) (FERNANDES e SANTOS, 2008).



(A)



(B)

**Figura 3.5** – Bacia de Rejeito de Flotação (A) e de Cianetação (B) (Fonte: Empresa de mineração localizada no Mato Grosso.)

As características mineralógicas desse material devem ser levadas em consideração devido ao risco de contaminação causado pela lixiviação e solubilização dos metais contidos nos minerais. Bissacot (2014) caracterizou os rejeitos provenientes da cianetação de uma mineradora da Bahia, contendo principalmente minerais silicatados como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e plagioclásios ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), minerais sulfetados como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{AsFeS}$ ) e pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), e a presença média dos minerais carbonáceos dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e magnesita ( $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)$ ).

Em seu trabalho, Silva *et al.* (2004) estudou o rejeito de beneficiamento de uma mineração de ouro no estado de Minas Gerais, no qual é composto por muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ ), quartzo, pirita e arsenopirita. Ainda é possível que haja a presença de Pb e Cu dos minerais galena e calcopirita, respectivamente, e de elementos traço como Zn, Mn, Cd, Cr, Se, entre outros (GARCIA-MEZA *et al.*, 2004).

Embora os rejeitos sejam depositados na forma de polpa alcalina (devido aos carbonatos, aluminossilicatos e reagentes do processo), a neutralização desse material pode ocorrer devido a um fenômeno característico da exploração de rochas sulfetadas, conhecido como drenagem ácida de mina (DAM). A ação do intemperismo sobre esses rejeitos, como a precipitação de água de chuva, o contato com o oxigênio atmosférico e a ação de bactérias do gênero *Acidithiobacillus*, acarretam a liberação de íons  $\text{H}^+$  e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e a consequente formação de ácido sulfúrico (BISSACOT, 2014).

O ácido sulfúrico é gerado, principalmente, pela oxidação da pirita e da pirrotita, podendo levar o pH da água de drenagem a 2,0. Devido a acidificação, muitos metais são solubilizados, incluindo Al, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Pb e Cd. Caso a água percolada alcance corpos hídricos próximos, ou, em cenários mais extremos, ocorra a ruptura da barragem de contenção, os elementos lixiviados podem se difundir no meio abiótico, ser absorvidos em níveis tóxicos pelos seres vivos e inclusos na cadeia trófica (CIMINELLI, 2007). As características das águas de drenagem ácida de mina são encontradas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Características de águas de drenagem ácida (SOUZA, 2010)

<b>Parâmetro</b>	<b>Espécie Química</b>	<b>Faixa de concentração</b>	<b>Impacto Ambiental</b>
Acidez	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH entre 2 e 4	Mobilização dos íons
Ferro	Íons Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> , óxidos férricos e hidróxidos	100-3000 mg L <sup>-1</sup>	Turbidez da água
Metais Pesados	Cu, Mg, As, Zn, Cd, Hg, Pb	1-200 mg L <sup>-1</sup>	Redução da fauna e flora

Os estudos de avaliação do potencial de geração de DAM começaram a ser disseminados no país há pouco tempo. Antigamente, as empresas de mineração realizavam ensaios de previsão de DAM e adotavam medidas preventivas como parte da sua estratégia de gestão ambiental. Em alguns países da América do Norte, como o Canadá e alguns estados dos EUA, esses testes foram incorporados aos processos de licenciamento de empreendimentos (BORMA e SOARES, 2002).

### **3.4 METAIS PESADOS**

Por definição, metais pesados são os elementos da Tabela Periódica que possuem número atômico maior que 20 ou com densidade maior que 5 g cm<sup>-3</sup>. No entanto, a nomenclatura utilizada possui uma conotação inconsistente, pois está constantemente ligada à ideia de contaminação e toxicidade (SOARES, 2004). Jardim (2013) sugere a utilização da terminologia “metais potencialmente tóxicos” que se adequa às definições ambientais ditas anteriormente. Segundo a mesma autora, essa expressão vem sendo aplicada para elementos como Pb, Cd, Zn, As, Cr, Cu, Hg, Ni, entre outros.

A toxicidade desses metais depende muito da sua concentração e biodisponibilidade, sendo esta última fortemente ligada à forma química do composto no ambiente investigado. O emprego da concentração total desses elementos para a avaliação de contaminação do meio ambiente não é um indicativo de que esses metais



estejam disponíveis aos organismos vivos, pois ainda podem estar dentro da estrutura cristalina dos minerais (RAIMONDI, 2014).

Andrade et al. (2009) reportam que os metais pesados podem ser encontrados no solo nas seguintes formas: (a) solução do solo; (b) adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca (adsorção não específica); (c) incorporados na superfície da fase inorgânica, como óxidos de Al, Fe e Mn (adsorção específica); (d) participando de reações de precipitação e dissolução; (e) ligados a compostos orgânicos.

Alguns métodos, como extrações químicas simples ou sequenciais, são utilizados para verificar a disponibilidade dos metais e conhecer a dinâmica de equilíbrio químico das espécies. Soluções ácidas diluídas vêm sendo testadas para extrair os metais tóxicos do solo com o objetivo de estimar os teores não trocáveis e de disponibilidade de elementos a curto e médio prazos (SILVA et al., 2004; PIRES et al., 2005; ANDRADE et al., 2009).

Ácidos orgânicos de baixa massa molecular estão presentes na rizosfera e desempenham inúmeras funções no solo. Dentre eles destacam-se o oxálico, o cítrico, o acético e o láctico (PINHEIRO et al., 2013). A maioria das funções está associada aos ácidos di e tricarboxílicos, como o málico, oxálico e cítrico, embora os ácidos monocarboxílicos (acético e láctico) sejam frequentemente encontrados em concentrações mais elevadas (até  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) na solução do solo (PIRES et al., 2005).

Ademais, os ácidos citados são efetivos na solubilização de metais ligados à fração sólida do solo por estarem envolvidos nos processos de intemperismo dos minerais por meio da formação de complexos ácidos orgânicos-metal, trocas de ligantes e reações de protonação (PIRES et al., 2004; MELLO et al., 2014).

Pires et al. (2005) utilizaram como extratores soluções de ácidos orgânicos para a avaliação da fitodisponibilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. Entretanto, os autores decidiram utilizar soluções mais concentradas do que as encontradas no solo para poder obter extratos com concentração de metais acima do limite de detecção do equipamento analítico utilizado.

Um método adotado para se avaliar a disponibilidade de metais e metaloides é o método TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure* - método 1311), proposto pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) em 1992. Esse método é o

mesmo que o adotado pela norma ABNT 10005 de 2004 (Procedimento para obtenção de extrato lixiviado nos resíduos sólidos) e consiste em extrações parciais com ácido acético  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (em pH 2,8 e 4,9), simulando dessa forma a lixiviação realizada pela água da chuva ou por efluentes em locais contaminados (RAIMONDI, 2014). Ademais, o ácido acético é um dos ácidos orgânicos alifáticos de cadeia curta e de baixo peso molecular resultante da decomposição anaeróbica, sendo, normalmente, responsável por mais de 60% da composição dos ácidos orgânicos (PEREIRA et al., 2013).

O ensaio de lixiviação adotado pela ABNT, também conhecido como ensaio de periculosidade, avalia a toxicidade do rejeito e define o limite máximo da concentração dos poluentes no extrato lixiviado. O limite permitido pela norma encontra-se na Tabela 4, de acordo com o anexo F da Norma Brasileira (NBR) 10004. Os valores limites para os elementos Al, Cu, Fe, Mn, Na, Zn e os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , não foram especificados pela norma.

A legislação em vigor no país é a Resolução Conama nº 420 de 2009, que estipula valores orientadores de qualidade do solo, quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

**Tabela 3.3** – Valores limites permitidos pela Norma NBR 10004 para ensaios de periculosidade (lixiviação) (Adaptada de ABNT NBR 10004:2004)

<b>Analitos</b>	<b>Norma NBR 10004 (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Arsênio	1,0
Bário	70,0
Cádmio	0,5
Cromo total	5,0
Cromo VI	5,0
Prata	5,0
Mercúrio	0,1
Selênio	1,0
Chumbo	1,0
Fluoreto	150,0

### **3.4.1 Chumbo (Pb)**

O chumbo é um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre encontrando-se em pequenas concentrações (cerca de 17 mg kg<sup>-1</sup>). Ele substitui elementos como potássio e cálcio em aluminossilicatos, em especial feldspatos, e metais em sulfetos. O chumbo metálico é produzido por oxidação da galena (PbS), principal mineral de Pb, seguida pela redução do litargírio (PbO) formado. Alguns minerais importantes de chumbo são formados por transformação da galena, como a reação com águas carbonatadas para formar cerussita (PbCO<sub>3</sub>), a oxidação que produz a anglesita (PbSO<sub>4</sub>) e a reação com fosfatos que resulta na piromorfita (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> X, onde X = OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> (BOSSO e ENZWEILER, 2008).

Apresenta dois estados de oxidação estáveis (Pb (II) e Pb (IV)), predominando a forma  $Pb^{2+}$  em ambientes naturais, que é considerada a mais tóxica. O estado de oxidação  $Pb^{4+}$  forma compostos orgânicos estáveis que também são considerados tóxicos (RAIMONDI, 2014).

Em meio aquoso, o Pb sofre influência do pH, de sais dissolvidos e de agentes complexantes orgânicos, que definem sua permanência na fase aquosa ou como precipitado. A presença de  $Pb^{2+}$  em águas também é limitada pela presença de sulfatos e carbonatos, uma vez que formam compostos poucos solúveis (CRUZ, 2012).

Em águas superficiais, o chumbo pode ser encontrado complexado com compostos orgânicos naturais, como o ácido húmico, ou antropogênicos. A presença desses agentes na água pode aumentar em até 60 vezes os níveis de compostos de chumbo em solução. No solo, a concentração varia de acordo com a fonte de emissão, por exemplo, atividades metalúrgicas que o liberam de minérios ( $PbS$ ,  $PbO$ ,  $PbSO_4$  e  $PbO$ ) (EVANGELISTA e SILVA, 2013)

Adicionalmente, a solubilidade e a reatividade dos minerais de chumbo controlam a biodisponibilidade e a toxicidade (Tabela 3.4). Por ser fortemente adsorvido à matéria orgânica, o chumbo é encontrado nas partes mais superficiais do solo, por ser convertido em sulfato. O metal pode ser imobilizado pela complexação com ácidos húmicos ou fúlvicos dos solos ou pela troca iônica com óxidos hidratados ou argila (EVANGELISTA e SILVA, 2013). Segundo Bosso e Enzweiller (2008) os minerais de Pb mais biodisponíveis ocorrem na sequência:  $PbS < PbSO_4 < PbCO_3$ . Além disso, quanto maior o tamanho de partícula menor será a biodisponibilidade do Pb ao meio.

**Tabela 3.4.** Relação entre o produto de solubilidade e a biodisponibilidade de minerais de Pb e a influência do tamanho de partícula na biodisponibilidade (Adaptado de Bosso e Enzweiller, 2008)

<b>Mineral</b>	<b>Log Kps</b>	<b>Biodisponibilidade</b>
Cerussita (PbCO <sub>3</sub> )	7,7	Alta
Anglesita (PbSO <sub>4</sub> )	12,8	Média
Galena (PbS)	-27,5	Baixa
<b>Tamanho de Partícula</b>		
Grande		Baixa
Pequena		Alta

As principais atividades e fontes de exposição ambiental ao chumbo metálico são a extração, a concentração e o refino de minérios contendo chumbo, como o de ouro. Em 2014 a produção mundial do metal refinado chegou em 10,9 Mt (RUPPENTHAL, 2013; TEIXEIRA e SILVA, 2014).

O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo. Esse metal afeta todos os órgãos e sistemas, envolvendo processos bioquímicos como a capacidade que o chumbo possui de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas. Em níveis de exposição moderada, um importante aspecto dos efeitos tóxicos do chumbo é a reversibilidade das mudanças bioquímicas e funcionais induzidas (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

A toxicidade do chumbo resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio (grupos  $-SH$ ,  $-H_2PO_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-OH$ ), que funcionam como doadores de elétrons (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

### 3.4.2 Cádmió (Cd)

O cádmio é um metal encontrado na natureza associado ao Zn, Cu e Pb na forma de minerais sulfetados. O composto mais comum é o sulfeto de cádmio (CdS), podendo também formar hidróxidos e íons complexos com amônia  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  e cianeto  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  (JARDIM, 2013).

As fontes naturais de Cd na atmosfera são a atividade vulcânica, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais. Entretanto, fontes antropogênicas como mineração, galvanoplastia e deposição inadequada de produtos que utilizam Cd em sua constituição, por exemplo baterias de Ni-Cd, são as maiores responsáveis pela contaminação por este metal e o aumento de sua concentração no ambiente (ALKIMIN, 2016).

A espécie  $\text{Cd}^{2+}$  é a mais comum de disponibilidade para organismos. As formas não solúveis ou adsorvidas em argilas ou matéria orgânica, apresentam pouca mobilidade (ALKIMIN, 2016).

O Cd é um dos maiores agentes tóxicos associados a contaminação industrial e ambiental porque reúne características importantes relacionadas a possibilidade de atuação como elemento tóxico, pois acarreta efeitos adversos no homem e no meio ambiente, é bioacumulável, é persistente no meio ambiente e é capaz de se locomover por grandes distâncias através do vento ou de corpos d'água (JARDIM, 2013).

De acordo com Fernandes e Mainier (2014), depois de absorvido no organismo, o Cd é encontrado em células sanguíneas, ligado a proteínas do soro plasmático como albumina e outras glicoproteínas, e se acumula nos órgãos, principalmente, nos rins e no fígado, onde a sua meia vida biológica é de, aproximadamente, 10 anos.

### 3.4.3 Zinco (Zn)

O Zn está presente na crosta terrestre em uma concentração de, aproximadamente,  $75 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo o 24º elemento mais abundante. É encontrado na natureza, principalmente, sobre a forma de sulfetos, associado ao chumbo, a prata e ao ferro, podendo sofrer transformações na zona de oxidação e formar óxidos, carbonatos e

silicatos. Neste caso, estas formas constituem ocorrências secundárias de zinco, encontradas em depósitos superficiais, sendo resultantes da alteração do minério sulfetado. Entre os principais minerais de zinco destacam-se a esfalerita (ZnS), a willemita ( $Zn_2SiO_4$ ), a smithsonita ( $ZnCO_3$ ), a calamina ou hemimorfita ( $2ZnO.SiO_2.H_2O$ ) e a wurtzita ( $Zn,FeS_2$ ) (SANTOS, 2010).

Os principais resíduos de Zn são provenientes de efluentes da indústria de mineração, da indústria automobilística, de galvanoplastia, sendo encontrados na forma de cloreto, óxido, sulfeto e sulfato de zinco (RAIMONDI, 2014).

Além das emissões relacionadas à atividade humana, um fluxo natural de zinco sempre estará circulando no meio ambiente devido à ação de intempéries e de erosão. Todos estes processos mobilizam inúmeros compostos de zinco no meio ambiente, que interagem com os diferentes componentes da água, dos sedimentos e do solo (INSTITUTO DOS METAIS NÃO-FERROSOS, Sem Ano).

As formas originais e finais do Zn (principalmente o ZnS) são muito estáveis, e o zinco contido possui uma solubilidade muito baixa e um potencial muito baixo de absorção pelos organismos. A preocupação ocorre quando sua forma oxidada ( $Zn^{2+}$ ) está presente no meio (INSTITUTO DOS METAIS NÃO-FERROSOS, Sem Ano). Em condições ácidas o Zn encontra-se na sua forma oxidada ( $Zn^{2+}$ ) sendo bastante móvel. Em condições básicas, ocorre a precipitação de  $Zn(OH)_2$  o que reduz a sua mobilidade (RAIMONDI, 2014).

#### **3.4.4 Arsênio (As)**

O arsênio (As) é um elemento que pertence ao grupo V da Tabela Periódica, classificado como um metaloide por não possuir todas as propriedades de um metal. É o 20º elemento mais abundante da crosta terrestre possui número atômico 33 e massa atômica 74,92 (FERREIRA, 2013). Possui configuração eletrônica do elemento em seu estado neutro igual a  $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p_x^1 4p_y^1 4p_z^1$ , podendo fornecer até cinco elétrons de valência para a participação em ligações químicas, e orbitais p semipreenchidos para ocupação de elétrons (O'DAY, 2006).

Possui pelo menos 4 estados de oxidação (3-, 0, 3+ e 5+), sendo o arsênio inorgânico a forma predominante, encontrado nos estados 5+ (arseniatos,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) e 3+ (arsenitos,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  e  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) (LLOYD e OREMLAND, 2006). A maioria dos minerais de arseniato e arsenito não são estáveis no solo a longo prazo.

A afinidade do As em se ligar com outros elementos e espécies significa que ele raramente é encontrado na sua forma elementar, com exceção ocasional em rochas hidrotermais. Devido a complexa especiação de As na natureza, a avaliação de sua mobilidade no solo e em águas naturais é dificultada (O'DAY, 2006; MORIN e CALAS, 2006).

A toxicidade dos compostos de arsênio varia de acordo com seu estado de oxidação e sua solubilidade. A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de As é detalhada da seguinte maneira: Arsina (3-) > Derivados Orgânicos da Arsina > Arsenito (3+) > Arsênio Orgânico Trivalente > Arseniato (5+) > Arsênio Orgânico Pentavalente > Arsênio Elementar. Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas e os compostos como arsenobetaína e arsenocolina, nos quais são encontrados em animais aquáticos (HOPENHAYN, 2006; FERREIRA, 2013).

Como o As é encontrado em baixas concentrações em ambientes aquáticos, o comportamento de sua adsorção e dessorção nas superfícies dos minerais tem um papel importante na regulação de sua concentração aquosa em águas subterrâneas e superficiais. Tanto o arsenito quanto o arsenato possuem uma forte afinidade de sorção por hidróxidos e oxihidróxidos de ferro, dependendo do pH. Outros minerais como argilas, oxihidróxidos de alumínio e óxidos de manganês, também podem adsorver As, particularmente, em configurações com baixo teor de ferro (O'DAY, 2006).

Cerca 60% do arsênio liberado no meio ambiente é de origem natural, destacando-se as erupções vulcânicas e a lixiviação de rochas ricas em arsênio. As emissões de origem humana são provenientes de rejeitos de mineração, de fabricação de produtos químicos de arsênio, ou da agricultura através de diversos pesticidas. A concentração média de As no solo não contaminado é de 5 a 6  $\text{mg kg}^{-1}$ . Os problemas estão relacionados a sua biodisponibilidade, que depende de sua especiação (MORIN e CALAS, 2006; FERREIRA, 2013).

O consumo de água contaminada por arsênio tem sido apontado como o de maior contribuição à contaminação do ser humano e por esta razão a qualidade de águas



superficiais e subterrâneas merece atenção especial em áreas propensas à contaminação (FERREIRA, 2013). Hopenhayn (2006) relatou problemas de intoxicação humana crônica causada por contaminação com As ocorridos em Bangladesh, Taiwan e Chile. Os efeitos à saúde relatados devido à exposição foram, principalmente, dermatológicos como hiperqueratoses, alterações na pigmentação, e câncer de pele.

### 3.5 TOXICIDADE

Recentemente, pesquisas vêm associando a solubilidade de metais pesados com a sua biodisponibilidade em solos, fazendo o uso de bioensaios de toxicidade. Dessa forma, são obtidos resultados mais reais das condições naturais do solo, ao avaliar a fração biodisponível de contaminantes.

Bioensaios com solos no Brasil ainda se baseiam em métodos padronizados por agências internacionais como a *International Organization for Standardization* (ISO) e *Organization for Economic Co-operation and Development* (OECD), que empregam, em sua maioria, minhocas como bioindicadores. Esses ensaios visam a avaliação da sobrevivência, da reprodução e do comportamento de rejeição desses organismos aos contaminantes presentes. O predominante uso de minhocas se deve não só à sua importância ecológica, mas também ao fato de ingerirem grande quantidade de solo, acumularem poluentes e representarem a maior parte da biomassa de invertebrados do solo (NATAL-DA-LUZ *et al.*, 2008; ALVES e RIETZLER, 2015).

Os testes de toxicidade podem ser classificados em agudos e crônicos, se diferenciando somente pelo tempo de duração e pela resposta final. A exposição é aguda quando a dose letal de um agente tóxico é liberada em um único evento e rapidamente absorvida. Já a exposição crônica avalia os possíveis efeitos adversos do agente tóxico sob condições de longo tempo de exposição a concentrações subletais (JARDIM, 2013).

Ensaios de toxicidade aguda permitem o conhecimento do efeito de substâncias químicas isoladas ou em misturas, como em solos contaminados com rejeitos. Nesses ensaios, normalmente, se procura estimar a CL50 (concentração letal média), concentração capaz de dizimar 50% da população teste que causa efeito a 50% da população exposta, durante um período de tempo determinado. Essa concentração é calculada a partir da exposição de organismos testes submetidos a diferentes doses do

agente tóxico durante o tempo estipulado, observando ao final do teste, a quantidade de organismos vivos remanescentes (RIBEIRO, 2010).

Minhocas da espécie *Eisenia andrei* são comumente reportadas na literatura para a realização de testes agudos e crônicos de ecotoxicologia por sua abundância em solos tropicais e temperados, pelo cultivo simples em laboratório e por serem sensíveis à presença de agentes tóxicos no solo (CÉSAR *et al.*, 2013). Em seu trabalho, Alves e Rietzler (2015) avaliaram os efeitos tóxicos de As em *Eisenia andrei* em solos do entorno de minerações de ouro em Minas Gerais, realizando ensaios de toxicidade aguda e de reprodução. A exposição de amostras de solo contaminadas causou evidente efeito tóxico sobre a reprodução da fauna edáfica.

## **CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 AMOSTRAGEM**

As amostras de rejeito e resíduo provenientes de uma mineradora e produtora de ouro localizada em Mato Grosso/Brasil foram encaminhadas ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC). Neste caso, 60 kg de rejeito sólido proveniente das etapas de beneficiamento (flotação), e 50 L de resíduo na forma de polpa da etapa de hidrometalurgia (cianetação).

#### **4.1.2 Preparação das Amostras: Rejeito de Flotação (RF) e Resíduo de Cianetação (RC)**

Primeiramente, o rejeito de flotação (RF) foi submetido a uma secagem em estufa a, aproximadamente, 50°C, para a retirada de umidade da amostra. Em seguida, o material foi desagregado manualmente, peneirado em uma peneira com abertura de 2 mm, e então homogeneizado em pilha cônica e prismática (Figura 4.1 A), sendo retiradas alíquotas de 10 kg. Uma nova pilha de homogeneização foi montada, obtendo-se alíquotas representativas de 1 kg.

Uma alíquota foi encaminhada aos bioensaios agudos de ecotoxicidade e de lixiviação. Outra alíquota foi moída em moinho de anel operando em circuito fechado

com uma peneira de abertura de 20  $\mu\text{m}$ . A fração menor do que 20  $\mu\text{m}$  foi encaminhada à análise quantitativa por espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Uma terceira alíquota foi moída em moinho de anel até que toda a amostra estivesse com granulometria inferior a 104  $\mu\text{m}$ , e, então, foi encaminhada à caracterização por difratometria de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar de carbono e de enxofre.

O resíduo de cianetação (RC) foi diluído com 10 L de água da torneira e homogeneizado durante 30 min, com agitador mecânico, no tonel de envio. Após a homogeneização uma alíquota de 12 L foi coletada e filtrada em filtro-prensa.

O filtrado, denominado RCA, foi armazenado em frascos plásticos para serem encaminhados às análises químicas por ICP-OES e cromatografia iônica. Já o sólido obtido (RCS) foi seco em estufa a uma temperatura de, aproximadamente, 50°C. Em seguida, o sólido foi desagregado em um moinho de disco, peneirado em peneira de abertura 2 mm, e homogeneizado em pilha cônica e prismática (Figura 4.1 B) sendo quarteadas alíquotas de 1 kg. A amostra foi então caracterizada pelas mesmas técnicas descritas para a amostra RF.



(A)

(B)

**Figura 4.1** – Pilha de homogeneização cônica e prismática, em (A) RF, e, em (B), RCS.

## 4.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Os ensaios de lixiviação foram realizados com o objetivo de simular a ação de intempéries sobre o material estudado para a avaliação da liberação de metais pesados presentes nos rejeito e resíduo.

Para tal, 5 g de rejeito e de resíduo (RF e RCS) foram pesados e transferidos para erlenmeyers de 250 mL com 50 mL de extrator, que nesse estudo foram a água destilada e o ácido acético (HAc – CH<sub>3</sub>COOH) 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram conduzidos em triplicata utilizando-se uma mesa agitadora orbital Novatecnica modelo NT 155, a uma rotação de 100 rpm durante 32 dias (768 h), operando a temperatura ambiente (25°C) (Figura 4.2). Devido a presença de cianocomplexos no rejeito de cianetação e ao pH baixo, ocasionando a formação de HCN, todos os erlenmeyers foram vedados com filme PVC e o experimento foi realizado dentro da capela.

Nas primeiras 96 h, alíquotas de 25 mL foram retiradas a cada 24 h de contato entre o sólido e o líquido, isto é, 22 h de agitação e 2 h de repouso. Nos 28 dias seguintes, retirou-se alíquotas após 7 dias de contato com 166 h de agitação e 2 h de repouso.

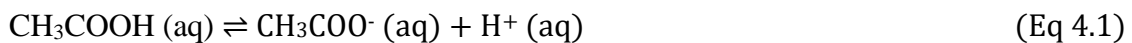
As lixívias e analisadas pela técnica de ICP-OES para a quantificação de As, Pb, Cr (total e hexavalente), Zn, Cd e Se.

É importante ressaltar que, a cada retirada de alíquotas eram repostos mais 25 mL tanto para os ensaios realizados com água destilada quanto para os ensaios realizados com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com o intuito de evitar a saturação dos íons extraídos na solução lixiviada.



**Figura 4.2.** Mesa agitadora orbital utilizada nos ensaios de lixiviação.

A solução de HAc foi escolhida por ser um dos ácidos presentes na rizosfera do solo, e por ser usado em ensaios padronizados pela ABNT no estudo de periculosidade de rejeitos. Além disso, o HAc é um ácido fraco que possui  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ , logo o pH da solução a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  encontra-se em torno de 2,88, calculada conforme as Equações 4. 1, 4. 2 e 4. 3. Esse valor encontra-se dentro da faixa de pH de águas geradas devido a drenagem ácida de minas (DAM).



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (\text{Eq. 4. 2})$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (\text{Eq. 4.3})$$

### 4.3 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Com o intuito de estudar a ecotoxicidade do rejeito e do resíduo em um cenário de disposição terrestre, bioensaios agudos e testes de fuga foram realizados conforme descrito na ISO 11268-1 (ISO, 1998) com minhocas da espécie *Eisenia andrei* e solo do tipo Latossolo (solo mais abundante no Brasil).

#### 4.3.1 Bioensaios Agudos

Em estudos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa e com o mesmo material, Silva (2016) verificou que a amostra RF apresentou baixos valores relacionados a toxicidade. Sendo assim, foram realizados bioensaios agudos somente com os resíduos de cianetação sólido e aquoso obtidos durante a etapa de preparação, conforme descrito no item 4.1.

Organismos adultos de *E. andrei* de peso semelhante (entre 250 e 600 mg) foram expostos a diferentes ambientes: Latossolo puro (ensaio branco), sola artificial (controle) e mistura de Latossolo e resíduos de cianetação sólido (RCS) e aquoso (RCA) (Figura 4.3).

Sendo assim, 500 g totais de mistura de Latossolo com os resíduos RCS e RCA, tiveram a umidade ajustada para valores entre 40 e 60% da capacidade máxima de retenção de água (CRA) com o uso de água destilada para o RCS e o próprio resíduo para RCA .

No resíduo de cianetação sólido (RCS), as doses aplicadas ao Latossolo foram baseadas nos resultados obtidos em Silva (2016), nos quais indicaram ausência de mortalidade para doses  $\geq 10\%$  e mortalidade de quase 100% dos organismos em 30%. Dessa forma, com o objetivo de detalhar a toxicidade aguda, aplicou-se as dosagens de 15 e 25%. A concentração de resíduo de cianetação aquoso e água destilada utilizada variou em 10, 15, 25, 50 e 100% v/v.



**Figura 4.3.** Ensaio agudo com *E. andrei* em Solo Artificial, Latossolo puro e mistura de resíduo em diferentes concentrações.

Após 14 dias de exposição, sob temperatura controlada ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e ciclos de luz-escuridão, 16h-8h respectivamente, foram avaliadas a morte e a perda de biomassa dos organismos sobreviventes.

#### 4.3.2 Bioensaios de Fuga

O ensaio de fuga foi realizado utilizando caixas plásticas de dimensões definidas (20x12x5cm), divididas em duas seções de mesma área (ISO, 2008) com o auxílio de um divisor plástico. Um dos lados foi preenchido com o solo (Latossolo) acrescido de rejeito (solo teste) em concentrações menores que a CL50 obtida no bioensaio de fuga. O outro lado do recipiente foi preenchido com o solo não contaminado (Latossolo puro). Após a remoção deste divisor, dez organismos adultos de peso semelhante foram introduzidos entre os solos (Figura 4.4). O teste foi executado com 3 réplicas, sob temperatura controlada ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e período de luz-escuridão, 16h-8h respectivamente. Após 48 horas de exposição, foi verificado o número de animais no solo teste (Latossolo + resíduo) e no Latossolo puro e. Se mais de 80% dos organismos evitarem o solo teste, considera-se que o solo possui “função de habitat limitada” (ISO, 2008).



**Figura 4.4.** Bioensaio de fuga realizado com adultos de *Eisenia andrei*.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO

#### **4.4.1. Difratometria de Raios X (DRX)**

A tentativa de identificação das fases cristalinas das amostras brutas foi efetuada por difratometria de Raios X (DRX). Foi empregado o método do pó para a análise em um difratômetro Bruker-AXS D5005, radiação  $K\alpha$  do cobalto (35 kV/40 mA), velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) por passo com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ).

#### **4.4.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)**

As amostras foram preparadas utilizando ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) como aglomerante na proporção 1:0,2 (amostra *versus* aglomerante), seca à  $100^\circ C$  e prensadas no equipamento VANEON. Os teores foram determinados em espectrômetro por fluorescência de raios X (Panalytical WDS), modelo AXIOS MAX, expressos em % na forma de óxido por análise semiquantitativa (modo *standardless method*).

A perda por calcinação (PPC) foi determinada no equipamento LECO TGA-701, em uma primeira rampa de aquecimento a  $10^\circ C\ min^{-1}$ , de 25 a  $107^\circ C$ , e uma segunda rampa a  $40^\circ C\ min^{-1}$  de 107 a  $1.000^\circ C$ . O ensaio foi finalizado após 3 pesagens sequencias.

#### **4.4.3. Análise Elementar de Carbono e de Enxofre**

A análise de carbono e de enxofre total foi realizada em um analisador elementar, da marca LECO, modelo SC 632. Para tanto, foram pesadas  $0,1 \pm 0,0003\ g$  das amostras a serem analisadas.

#### **4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**



As amostras foram fixadas em superfície adesiva condutora em Sputtercoater BAL-TEC, modelo SCD 005, de modo a torná-las condutoras, adequando-as a análise ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). A análise foi realizada no equipamento Tabletop microscope, da marca HITACHI TM303 Plus.

Ao microscópio eletrônico foi acoplado um espectrômetro de energia dispersiva (EDS - *Energy Dispersive x-ray Detector*) para a determinação qualitativa dos elementos químicos.

#### **4.4.5. Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)**

A análise por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente foi realizada no equipamento ULTIMA 2, da marca Horiba Scientific, com abertura da amostra por digestão ácida (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF e HClO<sub>4</sub>).

#### **4.4.6. Cromatografia Iônica**

A análise por cromatografia iônica foi realizada no equipamento da marca Metrohn, com detector condutivimétrico e abertura da amostra por digestão ácida (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF e HClO<sub>4</sub>). A coluna (Metrosep A Supp 5 – 250/4.0) só permite a análise de ânions e o procedimento é realizado por troca iônica (resina de troca iônica). O eluente é formado por 3,2 mM de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e 1 mM de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), o fluxo é de 0,7 mL min<sup>-1</sup>, temperatura de 30°C e pressão de 11,71 Mpa.



## CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

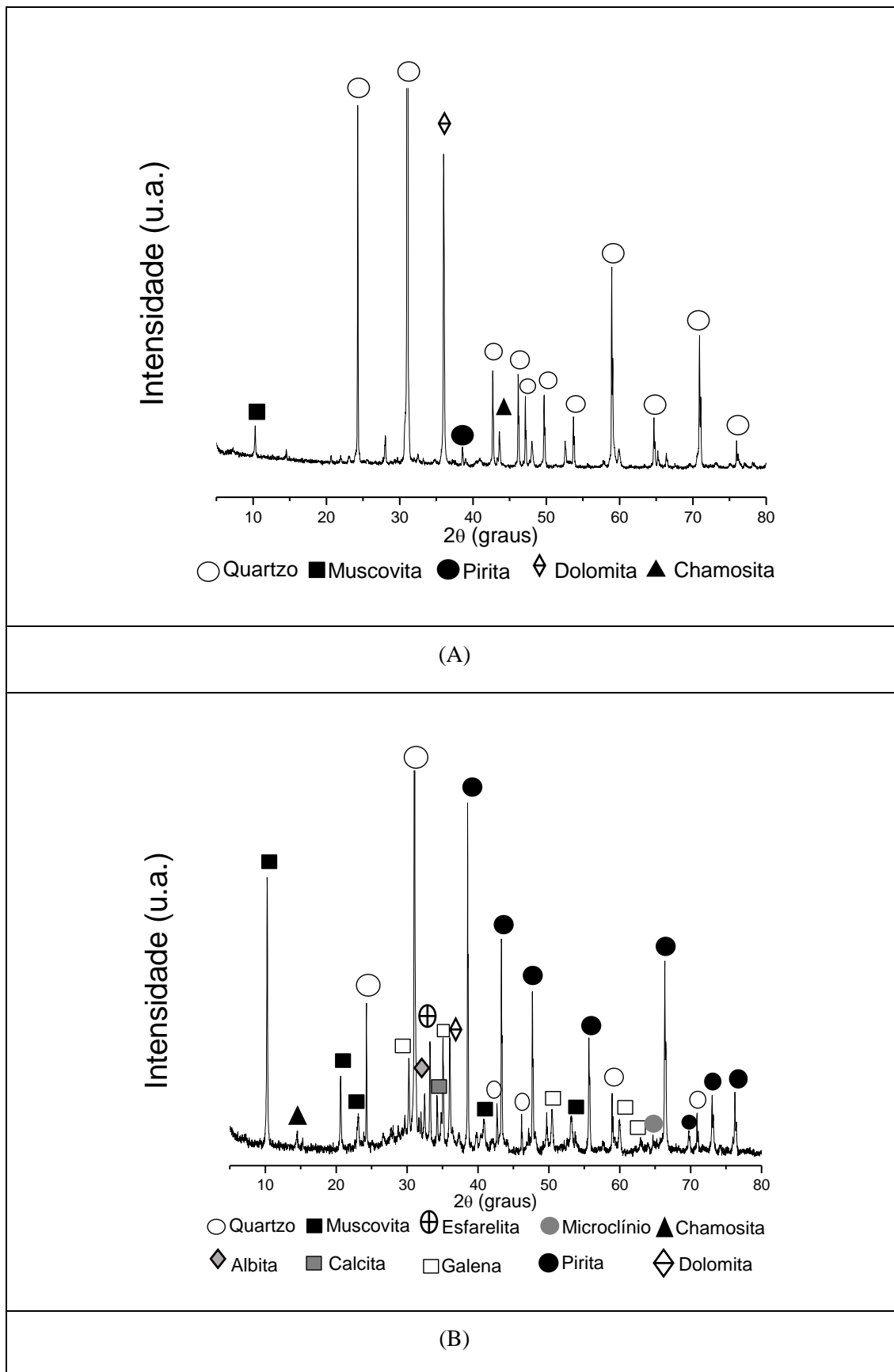
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS DE MINERAÇÃO DE OURO

As amostras de rejeito e resíduo, RF e RCS, respectivamente, foram caracterizadas por difratometria de raios X, conforme ilustra as Figuras 5.1(A) e (B), para identificação das fases cristalinas presentes.

A amostra RF é composta essencialmente por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), contendo também, dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], muscovita [ $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ], chamosita [ $(\text{Fe}_{\text{II}},\text{Mg},\text{Fe}_{\text{III}})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{O})_8$ ] e pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Ressalta-se que as intensidades dos picos dos minerais destas amostras foram padronizadas com base no pico  $24,24^\circ$  ( $2\theta$ ) do quartzo.

No resíduo RCS, além dos minerais observados na RF, foram detectados picos referentes a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), a albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), ao microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), a esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) e a galena ( $\text{PbS}$ ). Ressalta-se que as intensidades dos picos dos minerais desta amostra foram padronizadas com base no pico  $38,54^\circ$  ( $2\theta$ ) da pirita.

A maior presença de minerais sulfetados em RCS quando comparada a RF é explicada pelo processo de beneficiamento e de hidrometalurgia, detalhado no item 3.2, onde o concentrado mineral obtido após a etapa de flotação possui alto teor de minerais sulfetados com o ouro associado.



**Figura 5.1** – Difratrogramas de Raios X (Co  $K\alpha$ ) dos rejeitos RF (A), e RCS (B).

Segundo Bissacot (2014), dentre os minerais sulfetados presentes nas amostras RF e RCS, somente a pirita é a responsável pelo fenômeno de drenagem ácida de mina. Além disso, após a oxidação dos sulfetos e a consequente geração de acidez, ocorre uma subsequente dissolução dos carbonatos, como a calcita e a dolomita, fazendo com que haja a neutralização da acidez de forma relativamente eficaz.

Entretanto, a caracterização por DRX não permite a identificação de fases não cristalinas e dos minerais que estão presentes em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento (5%). Sendo assim, a análise elementar de C e S e a fluorescência de raios X foram realizadas com o intuito de verificar de forma semiquantitativa os elementos presentes nas amostras (Tabela 5.1).

Nota-se que os dois rejeitos possuem elevados teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podendo esses estarem relacionados ao quartzo e a aluminossilicatos (albita, microclínio, chamosita e muscovita).

No que tange o teor de C elementar em RF (2,5%), é provável que há uma relação com a presença de carbonato da dolomita presente na amostra e, também, aos reagentes orgânicos utilizados no processo de flotação. Apesar de a amostra RCS obter minerais carbonatados como dolomita e calcita, esses não foram identificados pela análise em questão.

A amostra proveniente da cianetação apresenta um teor de S elementar de 15,4%. Esse percentual é maior quando comparado ao da flotação (0,64% de S), devido à presença de minerais sulfetados no concentrado que é encaminhado aos tanques de lixiviação no processo de obtenção do ouro.

**Tabela 5.1** – Resultados dos teores de C e S por meio da Análise Elementar e teores dos elementos convertidos em óxidos quantificados por FRX das amostras RF e RCS.

Elementos/Óxidos (%)							
	C	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO
RF	2,5	0,64	71,3	5,1	3,0	1,4	6,1
RCS	-	15,4	24,7	10,7	8,7	-	1,6

Elementos/Óxidos (%)						
	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZnO	PbO	*PPC
RF	3,7	0,86	0,20	-	-	7,9
RCS	1,6	1,9	-	0,8	1,6	29,4

\*PPC:Perda por calcinação

Para uma investigação mais detalhada da composição química das amostras e com o objetivo de avaliar a presença de metais potencialmente tóxicos, foi realizada a análise por ICP-OES e cromatografia de íons. Assim, as concentrações dos elementos identificados estão apresentadas na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** - Identificação dos elementos presentes nas amostras RF, RCS e RCA por ICP-OES e cromatografia de íons (pH ácido).

Elementos	RF	RCS	RCA
ICP-OES (ppm)			
Ouro	2,70	7,20	1,10
Arsênio	13,30	343	0,34
Manganês	554	278	< 0,20
Sódio	557	1.400	1.200
Zinco	399	7.900	0,014
Chumbo	136	13.000	< 0,020
Bário	376	15,80	0,044
Cromo	130	260	< 1,0
Cobre	126	3.100	183
Fósforo	730	760	0,69
Cádmio	3,60	84,60	< 1,0
Selênio	17,70	2	2,40
Alumínio	37.000	11.000	4,40
Ferro	111.000	18.000	2,60
Lantânio	4,80	9,20	< 0,060
Cério	5,40	9,90	< 0,040
Érbio	< 0,30	4,50	< 3,0
Neodímio	9,10	18,20	< 0,060
Ítrio	6,90	20,20	< 1,0
Cromatografia de íons (ppm)			
Fluoreto	-	-	2
Cloreto	-	-	37
Cianeto	-	-	51,40
Nitrato	-	-	7,20

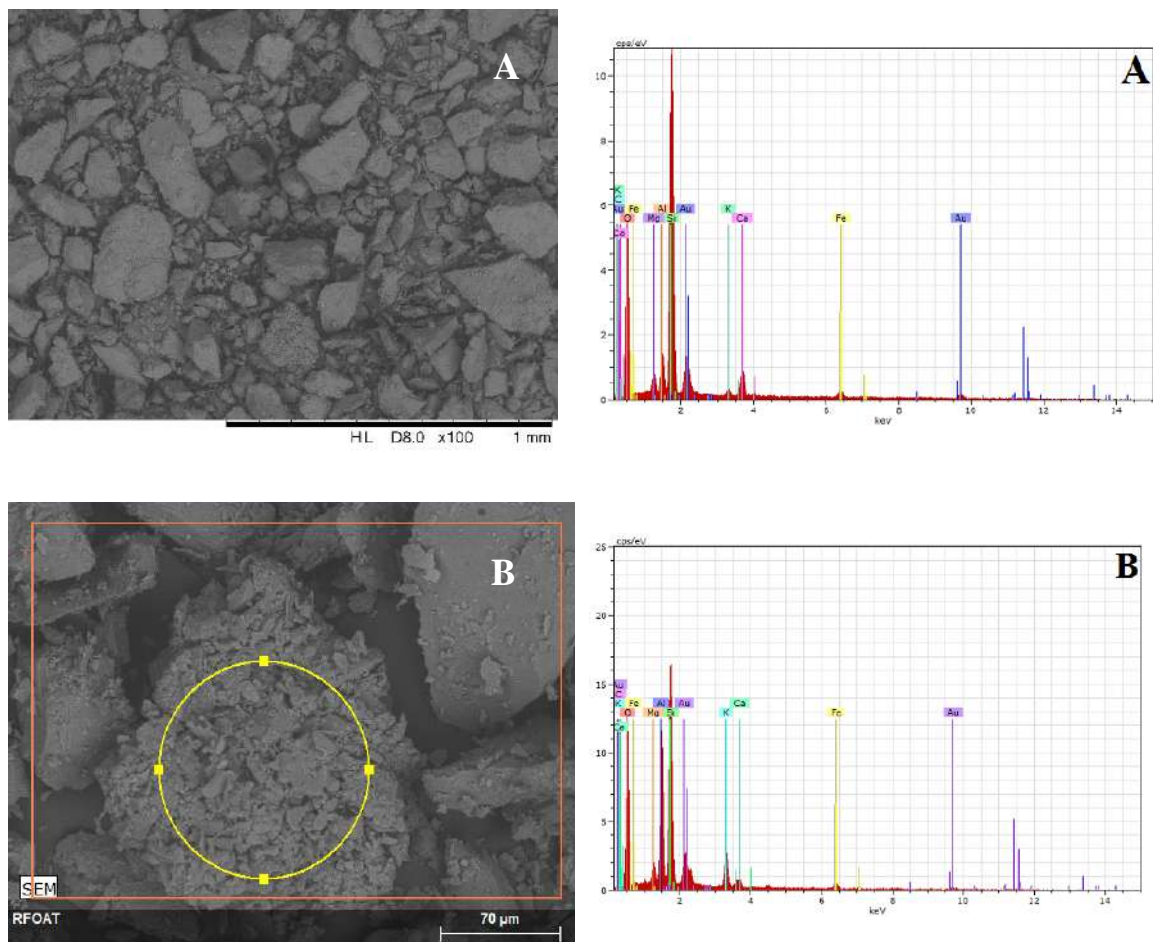
Nota-se o elevado teor de Zn e Pb na amostra RCS, 7.900 e 13.000 ppm, respectivamente, que pode ser atribuído aos minerais esfalerita (ZnS) e galena (PbS) identificados na DRX. Ademais, as amostras apresentam outros elementos químicos, considerados tóxicos em concentração considerável como o As, o Cd, o Cr, o Se, além do íon CN<sup>-</sup>.

É importante ressaltar que apesar da arsenopirita (AsFeS) ser o mineral mais comumente encontrado em minérios de ouro, este não foi identificado por meio da DRX, mas pode-se observar a presença de As em RF (13,30 ppm) e RCS (343 ppm) pela análise de ICP-OES. Uma explicação seria que, durante a flotação, tanto a FeS<sub>2</sub> quanto a AsFeS podem sofrer oxidação devido as interações com água, oxigênio

dissolvido e com os reagentes do processo. Assim, como a  $\text{FeS}_2$  é um mineral mais nobre que a  $\text{AsFeS}$ , essa sofre oxidação formando espécies, como o hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), que não podem ser identificadas pela difratometria de raios X (SILVA, 2016).

A análise por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) permitiu a visualização da morfologia e a determinação da composição química elementar superficial referente às partículas constituintes dos rejeitos.

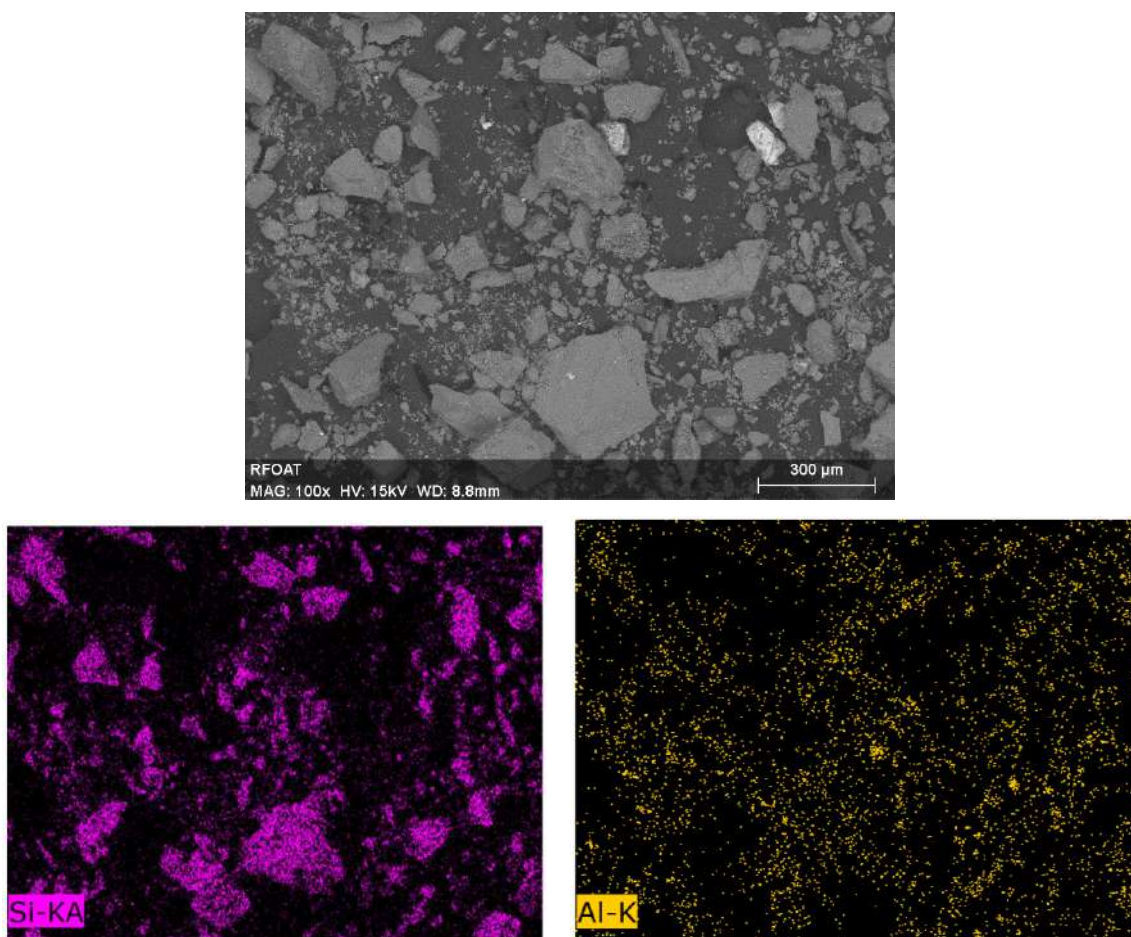
O rejeito RF é, predominantemente, composto por partículas com grânulos maiores associados ao quartzo (Figura 5.2 A), e por um aglomerado de partículas mais finas associadas aos argilominerais como a muscovita e a chamosita (Figura 5.2 B).



**Figura 5.2** – Micrografias do rejeito RF. Em (A) partículas de quartzo, e em (B), partículas finas de argilominerais.

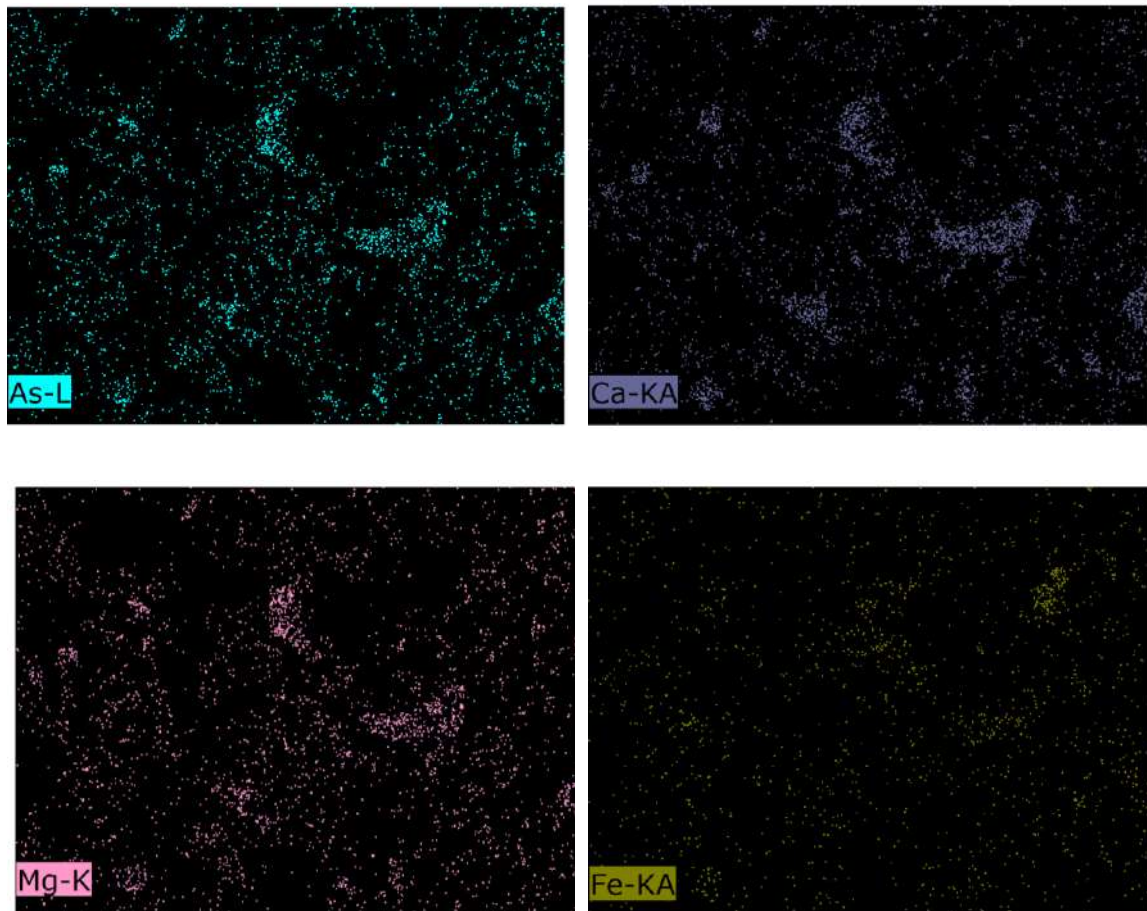


O mapeamento de elementos está apresentado na Figura 5.3. Cada ponto colorido pode representar um átomo ou aglomerado de átomos referente ao elemento analisado. Observa-se uma vasta distribuição de Si e de Al, referente ao quartzo e aluminossilicatos predominantes no rejeito de flotação.



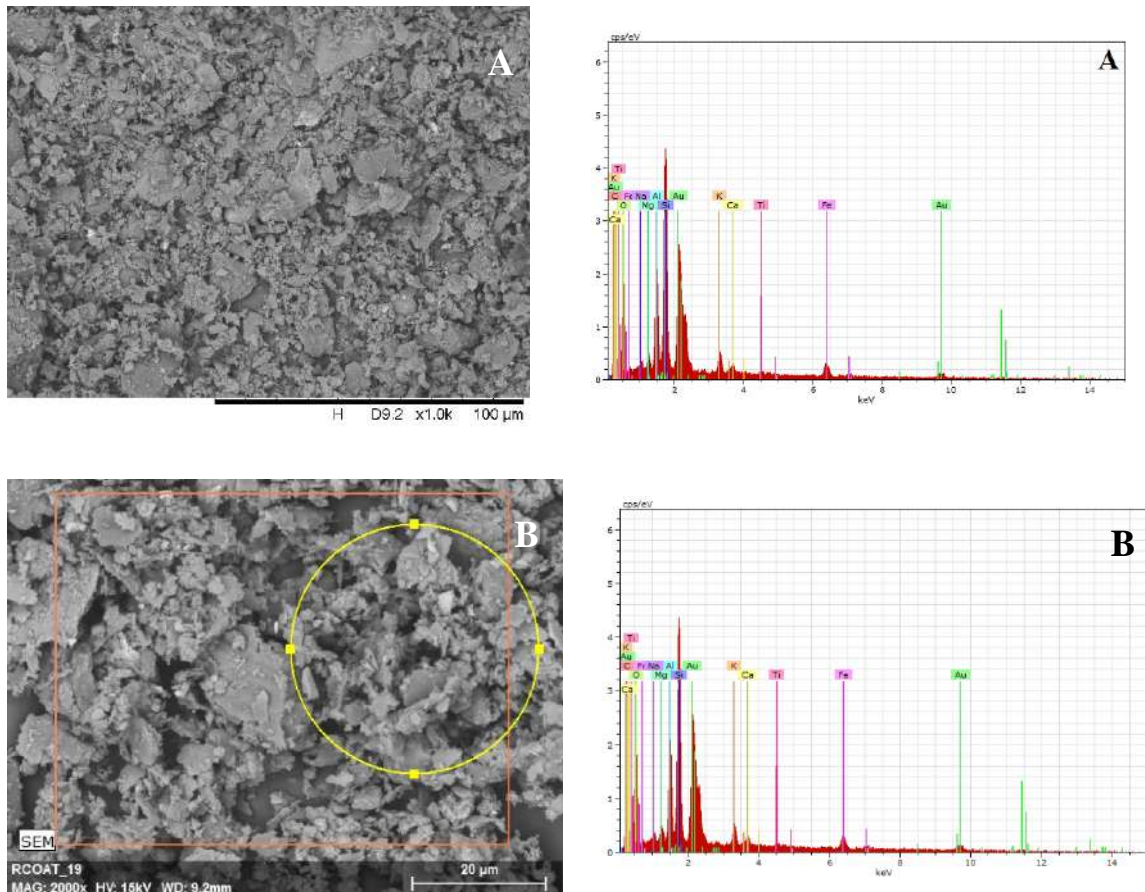
**Figura 5.3** – Mapeamento, por meio do EDS, dos elementos Si e Al na amostra de rejeito RF.

É importante ressaltar que o As encontra-se associado aos átomos de Ca, Mg e Fe (Figura 5.4). Uma vez que minerais como argilas, oxihidróxidos de ferro e de alumínio e óxidos de magnésio podem adsorver As em sua estrutura cristalina (O'DAY, 2006), provavelmente, esse elemento está adsorvido nos argilominerais dolomita e chamosita presentes no rejeito de flotação.



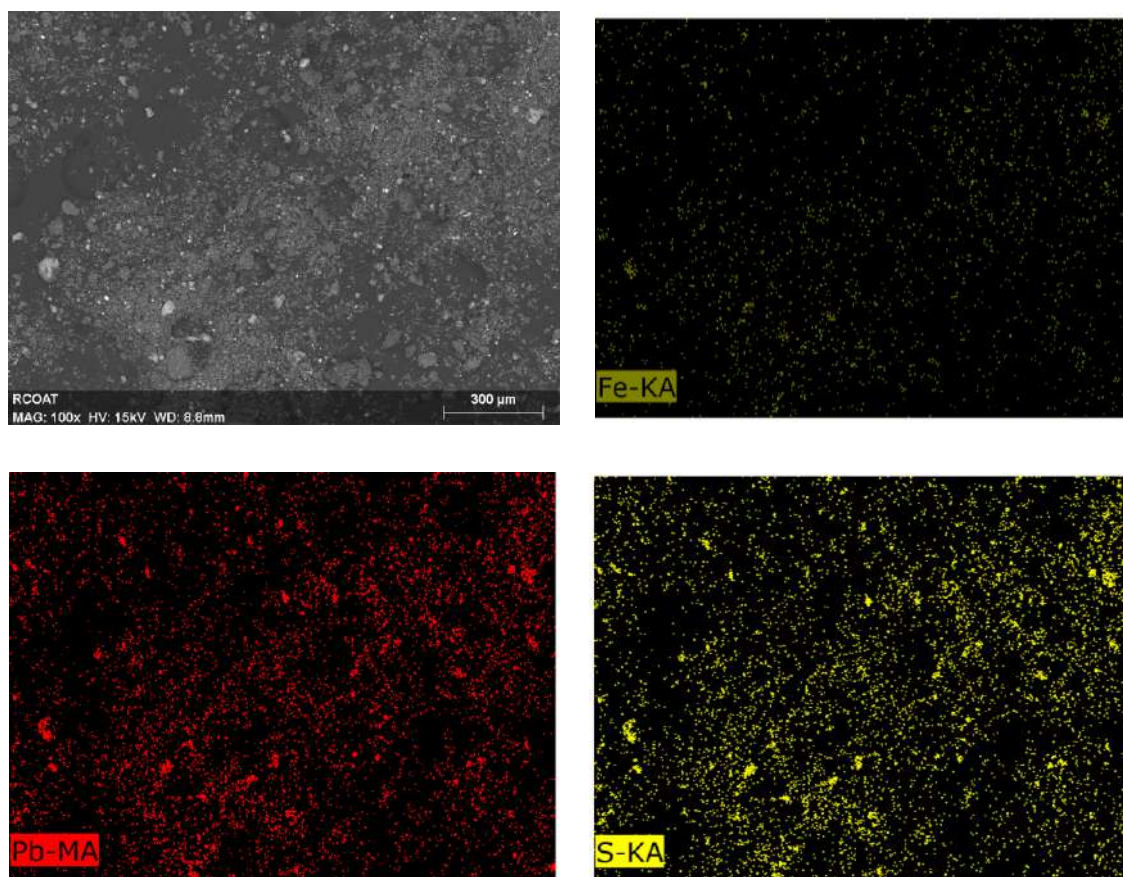
**Figura 5.4** - Mapeamento, por meio do EDS, dos elementos As, Ca, Mg e Fe na amostra de rejeito RF.

De acordo com a micrografia apresentada na Figura 5.5, o resíduo de cianetação (RCS) possui partículas mais finas quando comparadas a RF. Este fato, está relacionado a remoagem do concentrado mineral após a flotação, isto é, antes de ir para o processo hidrometalúrgico. No entanto, observa-se ainda, grânulos maiores relacionados ao quartzo.



**Figura 5.5** – Micrografia do resíduo de cianetação (RCS), em (A) visão geral da amostra e, em (B) observa-se grânulos maiores característicos do quartzo.

Pelo mapeamento de elementos é notável que o Pb e o Fe presentes em RCS encontram-se associados ao enxofre (Figura 5.6), relacionados aos minerais galena e pirita. Em relação ao As, presente em maior quantidade nessa amostra (343 ppm), não foi possível avaliar, pela técnica de MEV/EDS, se esse elemento está adsorvido em algum constituinte de RCS.



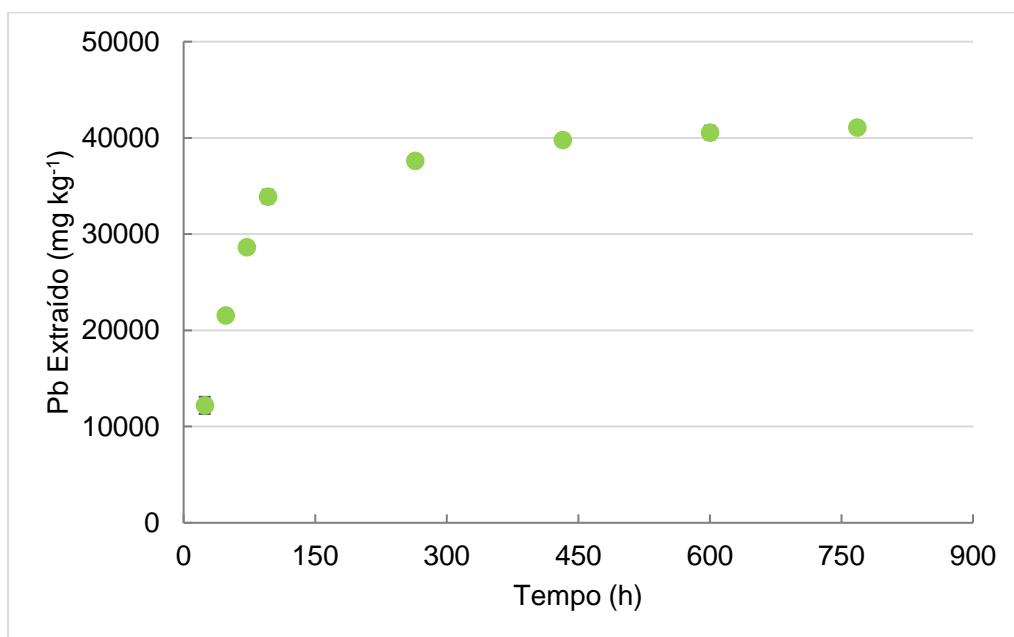
**Figura 5.6** – Mapeamento, por meio do EDS, dos elementos Fe, Pb e S na amostra de resíduo RCS.

## 5.2. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Os ensaios de lixiviação tiveram por objetivo a avaliação do comportamento de liberação de metais pesados presentes nas amostras RF e RCS. Para tanto, as curvas de metal liberado ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) *versus* tempo (h) foram plotadas com os resultados obtidos com os dois extratores descritos no item 4.3, isto é, ácido acético (HAc) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

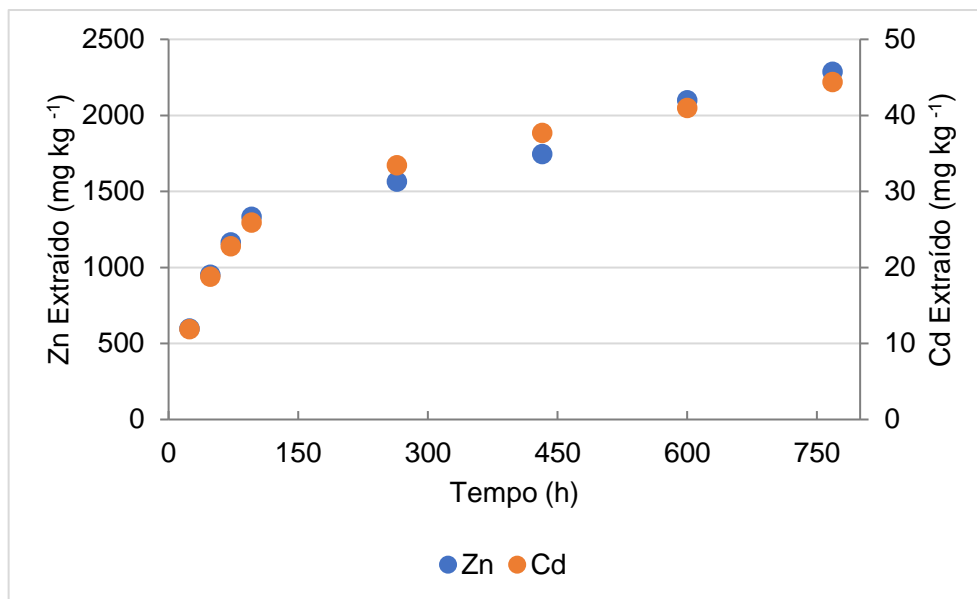
De acordo com os resultados de ICP-OES das alíquotas coletadas após as lixiviações para as duas amostras estudadas, observou-se que as concentrações de As, Cr (total e hexavalente) e Se, estavam abaixo do limite de detecção da análise, assim, os resultados foram expressos, somente, para os elementos Pb, Cd e Zn.

De acordo com os resultados de lixiviação para o rejeito RCS, não foi observada liberação de Pb na amostra lixiviada em meio aquoso. Contudo, a lixiviação com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>, provocou uma extração total de, aproximadamente, 40.000 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 5.7). Nota-se a rápida liberação deste metal no início do ensaio (entre zero e 300 h), e em 432 h de contato amostra-extrator, o sistema começa a entrar em equilíbrio.



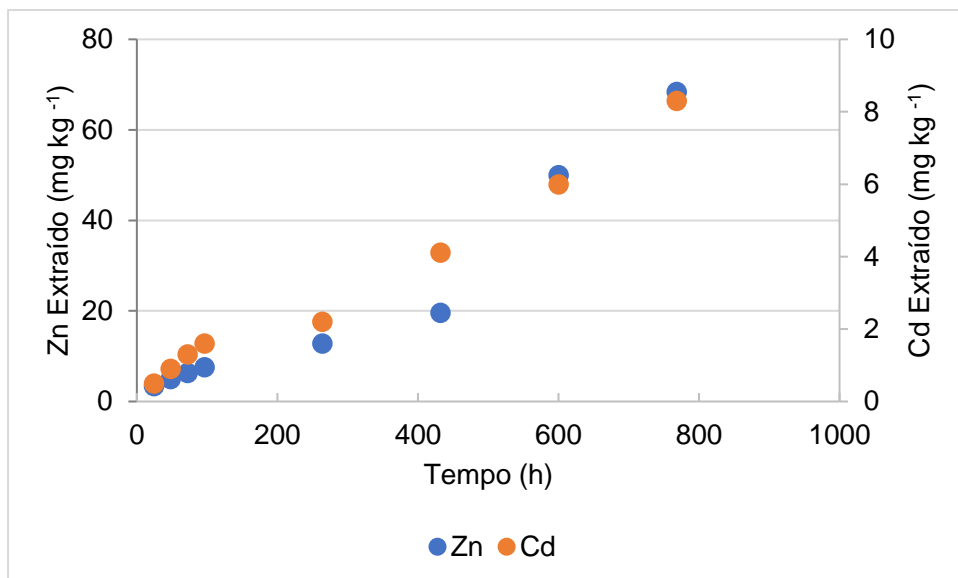
**Figura 5.7** – Perfil da curva de extração de Pb em RCS lixiviado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

A análise dos resultados para a extração de Cd e Zn em RCS com ácido, indicou a tendência de rápida liberação dos metais no início dos ensaios de lixiviação (Figura 5.8). Assim, a extração total de Zn e Cd ao final de 768 h foi de, aproximadamente, 2.290 e 44 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.



**Figura 5.8** - Perfil da curva de extração de Zn e Cd em RCS lixiviado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

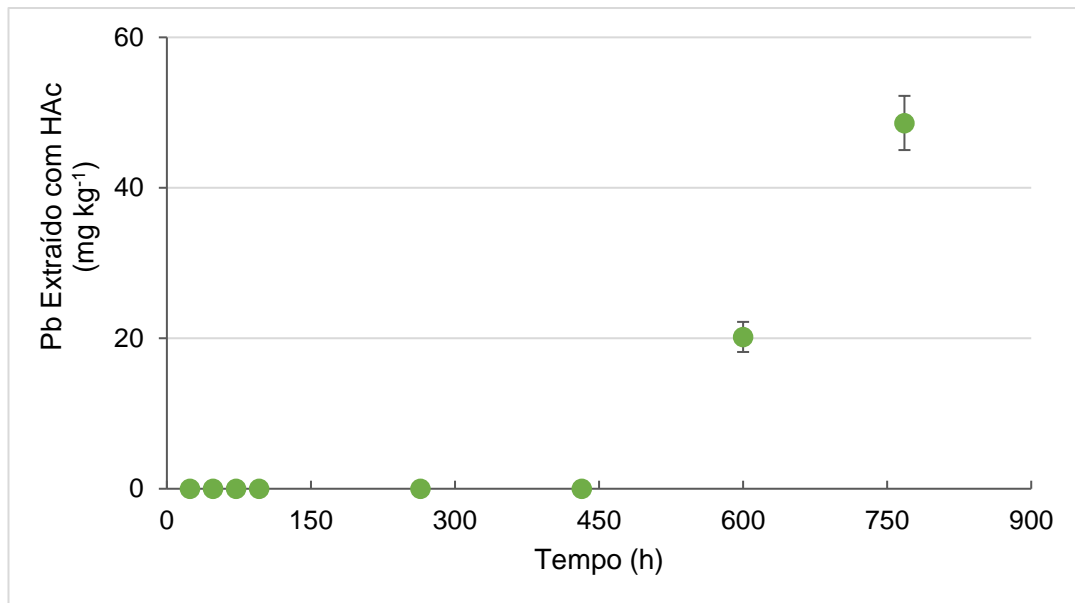
Na lixiviação em meio aquoso para a amostra RCS, notou-se o comportamento inicial de rápida solubilização dos metais Zn e Cd (Figura 5.9). Porém, pelo tempo de análise, 768 h de acordo com o planejamento experimental, não foi possível determinar quando o equilíbrio entre os metais da amostra e a solução foi atingido. Avaliando os resultados de Zn e Cd extraídos pode-se notar que os valores obtidos ultrapassam os limites estabelecidos pelas resoluções Conama 357 e 430, Tabela 5.3, para águas doce (classe I e III) e subterrânea.



**Figura 5.9** - Perfil da curva de extração de Zn e Cd em RCS lixiviado em meio aquoso.

Nos ensaios de lixiviação de RF não foi observada a liberação de em meio aquoso, porém a partir de 432 h de contato do material com ácido acético, notou-se uma rápida liberação de Pb. Esse comportamento foi similar ao observado na liberação dos metais na amostra RCS. Até o tempo final de análise foi obtido, aproximadamente,  $66 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb (Figura 5.10), esse resultado indica que a concentração de Pb ultrapassa os limites estabelecidos pelas resoluções Conama 357 e 430, Tabela 5.3, para águas doce (classe I e III) e subterrânea.

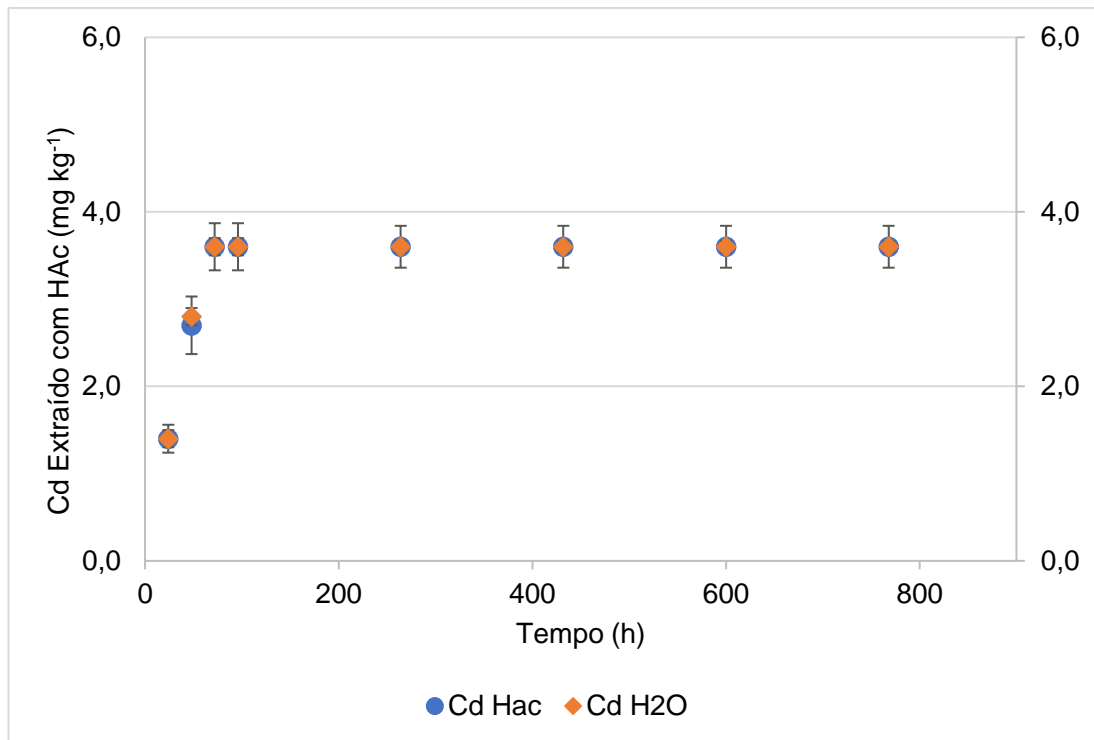
Cabe observar que nos gráficos anteriores, os erros obtidos foram desprezíveis, por isso não foram representados por barra de erro.



**Figura 5.10** – Perfil da curva de extração de Pb em RF lixiviado com ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

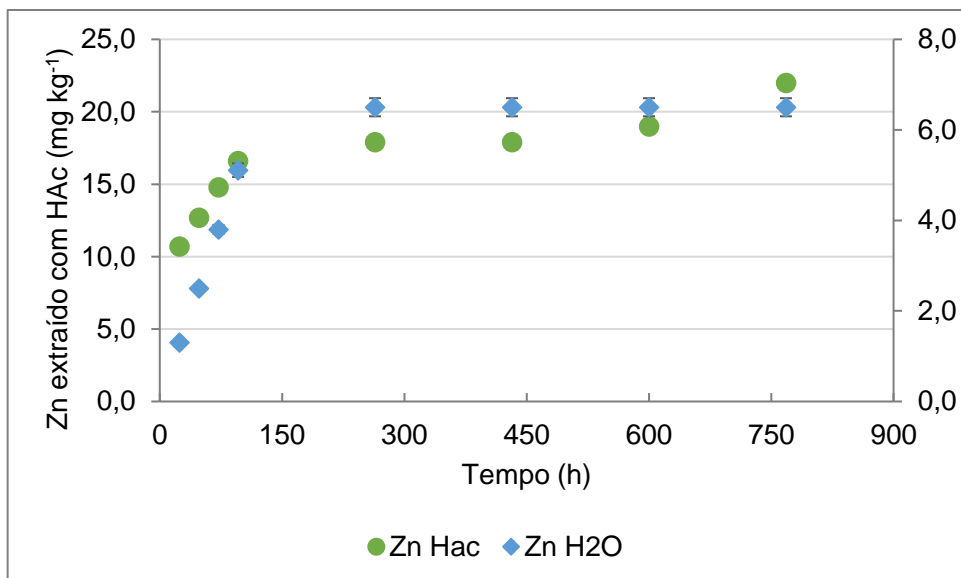
O perfil observado para a liberação de Cd em RF tanto com água quanto com ácido se mostraram ser bem parecidos (Figura 5.11), onde se obteve uma extração de, aproximadamente, 3,6 mg kg<sup>-1</sup> do metal em questão. Nota-se ainda que a partir de 72 h de lixiviação, a concentração de Cd no meio ficou constante.





**Figura 5.11** – Perfil da curva de extração de Cd em RF lixiviado em meio aquoso e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

O perfil da curva de extração de Zn em RF (Figura 5.12) também mostra uma rápida liberação do metal no início dos ensaios de lixiviação tanto em meio aquoso quanto com o ácido. O equilíbrio é atingido a partir de 264 h na lixiviação em meio aquoso a com liberação de 6,5 mg Kg<sup>-1</sup>. Entretanto, para a extração com o ácido, observa-se o equilíbrio entre 96 e 432 h com liberação de 17, 9 mg Kg<sup>-1</sup>. Observa-se, nos dois últimos pontos, para alíquotas coletas em 600 e 768 h, da lixiviação com ácido acético, um aumento da quantidade de Zn em solução, totalizando uma extração de 22 mg kg<sup>-1</sup>.



**Figura 5.12** – Perfil da curva de extração de Zn em RF lixiviado meio aquoso e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os resultados de lixiviação sugerem que a solubilização dos metais ocorre primeiro em uma etapa mais rápida, na qual podem ser solubilizadas as formas mais instáveis (por exemplo, as adsorvidas eletrostaticamente na rocha), apesar de considerar as quantidades de metais já solúveis. A etapa lenta, em que menores quantidades do metal são solubilizadas, provavelmente provenientes de sítios de adsorção específica e, ou, ligadas a materiais orgânicos insolúveis.

Sabendo que são formados íons cianocomplexos com outros metais além do ouro durante o processo, como o  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  e o  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , e que em pH abaixo de 9,2 é formado HCN, os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são liberados rapidamente para a solução, ocorrendo uma extração maior desses elementos, como observado na lixiviação de RCS.

Devido a granulometria fina das partículas em RCS, o ataque ácido às partículas de Pb é facilitado, além de se encontrar na sua forma solúvel  $\text{Pb}^{2+}$  em meio ácido, o que explica a extração mais rápida desse elemento em RCS quando comparado a RF.

Dessa forma, os diferentes tipos de metais pesados no rejeito explicam o fato de a solubilização ter apresentado fases distintas. Reações de troca iônica podem ocorrer em segundos, enquanto reações de sorção/dessorção podem levar horas, dias, meses ou até anos para atingirem o equilíbrio (PIRES e MATTIAZO, 2007).

**Tabela 5.3** – Resultados da análise das amostras RF e RCS lixiviadas por ICP-OES em comparação com os limites dos elementos inorgânicos analisados na água doce (classe I e III) e subterrânea.

Elementos	Amostras				CONAMA 357		CONAMA 430
	RF	RCS	RF	RCS	Classe I mg kg <sup>-1</sup>	Classe III mg kg <sup>-1</sup>	Água subterrânea mg kg <sup>-1</sup>
	Meio aquoso mg kg <sup>-1</sup>		HAc mg kg <sup>-1</sup>				
Pb	-	-	66,0	41000,0	0,010	0,033	0,50
Cd	3,6	8,3	3,6	44,0	0,0050	0,010	0,20
Zn	6,5	68,4	22,0	2287,4	1,05	5,0	5,0

\*Ambiente lântico: Ambiente que se refere à água parada, com movimento lento ou estagnado, com tempo de residência superior a 40 dias (ou ao do ambiente).

\*\*Ambiente lótico: Ambiente relativo a águas continentais moventes, com tempo de residência inferior a 2 dias (ou ao do ambiente intermediário).

### 5.3. ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Com o propósito de avaliar a toxicidade das amostras estudadas, foram realizados experimentos de bioensaios agudos e de testes de fuga, simulando um cenário extremo de disposição terrestre.

Conforme desenvolvido por nosso grupo de pesquisa e reportado em Silva (2016), os resultados de bioensaios realizados com minhocas da espécie *Eisenia andrei* e o rejeito da flotação (RF) indicaram a ausência de mortalidade e de perda significativa de biomassa para as doses de RF testadas (10, 30 e 50% de RF em relação a quantidade de solo), sugerindo baixa toxicidade aguda dessa amostra. Assim, o estudo se concentrou na amostra de resíduo de cianetação sólido e aquoso (RCS e RCA).

Os valores de prevenção de acordo com a resolução CONAMA 420, idealizado com base em risco ecológico, para os metais estudados, estão apresentados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4** – Valores limites dos metais As, Cr, Cu, Cd, Pb e Zn no solo de acordo com resolução CONAMA 420.

CONAMA 420 – Solo				
Metal	Prevenção	Agrícola	Residencial	Industrial
mg/Kg				
As	15	35	55	150
Cr	75	150	300	400
Cu	60	200	400	600
Cd	1,30	3	8	20
Pb	72	180	300	900
Zn	300	450	1.000	2.000

Prevenção (risco ecológico)

Intervenção Agrícola, residencial e industrial (risco à saúde humana)

A estimativa dos metais nas misturas entre o resíduo da cianetação sólido (RCS) e o solo, revelou que as doses aplicadas apresentavam valores acima dos limites de prevenção e de intervenção do CONAMA 420, Tabela 5.5, embora a menor dose aplicada (10%) não tenha apresentado toxicidade aguda para as minhocas.

**Tabela 5.5** – Resultados das concentrações dos metais As, Cr, Cu, Cd, Pb e Zn no solo puro (0%) e nas misturas RCS:Solo (10, 30 e 50%).

Doses (%)	As	Cr	Cu	Cd	Pb	Zn
	mg/Kg					
0	0,020	7,20	6,80	0,10	13,00	48,60
10	34,32	32,48	316,12	25,45	1.312	833,74
30	102,90	83	934,76	46,58	3.909	2.404
50	171,50	146,24	1.708	84,60	7.156	4.367

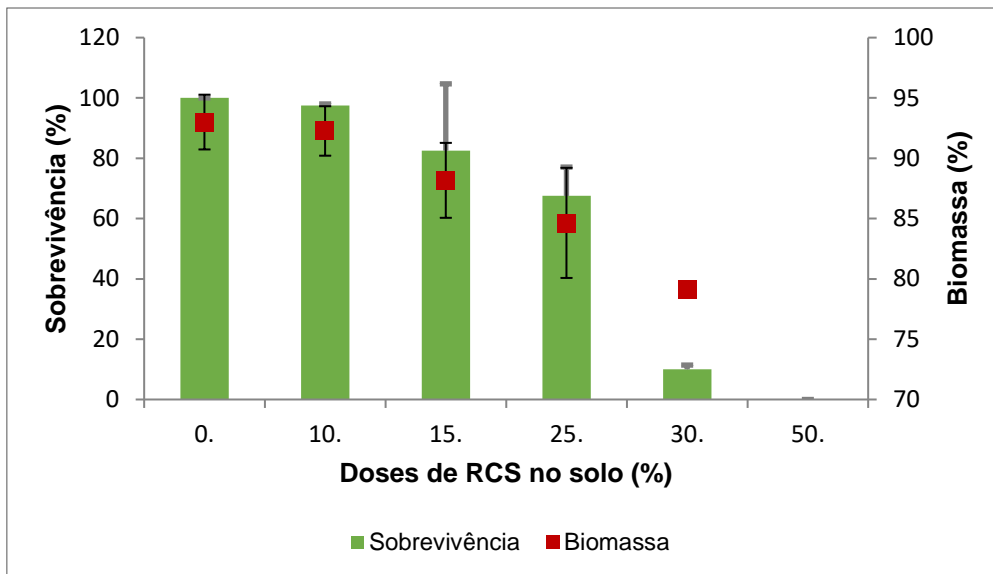
Os valores de FC (fator de contaminação) indicam um aumento expressivo da concentração de metais nas misturas RCS:Solo, com valores, cerca de, 10 a 8.000 vezes maiores do que aqueles encontrados no solo puro, como apresentado na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6** – Fatores de contaminação dos metais As, Cr, Cu, Cd, Pb e Zn em solos tratados com diferentes doses de resíduo de cianetação sólido (RCS).

Doses (%)	As	Cr	Cu	Cd	Pb	Zn
	mg/Kg					
10	1.716	4,50	46,50	8,60	100,90	17,20
30	5.145	11,50	137,50	25,50	300,70	49,50
50	8.575	20,30	251,20	46,60	550,50	89,90

Assim, dentre os minerais constituintes do resíduo de cianetação sólido (RCS), observa-se que, de acordo com a literatura, os portadores de metais potencialmente tóxicos como AsFeS, PbS, ZnS e formas não solúveis de Cd, possuem baixa biodisponibilidade (BOSSO e ENZWEILLER, 2008; RAIMONDI, 2014; ALKIMIN, 2016). Entretanto, devido ao tamanho de partícula da amostra,  $D_{50} = 6 \mu\text{m}$ , (SILVA, 2016), considerado pequeno, pode proporcionar um aumento da disponibilidade desses metais aos organismos expostos (BOSSO e ENZWEILLER, 2008).

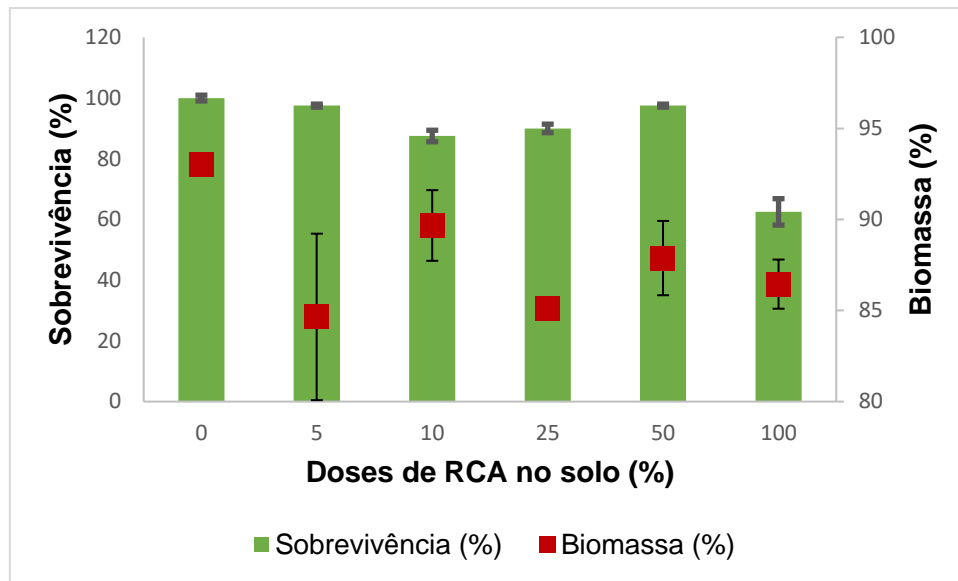
Sendo assim, os resultados referentes ao estudo de detalhamento da toxicidade aguda de RCS estão apresentados na Figura 5.13. Foi verificado um incremento da mortalidade e da perda de biomassa dos organismos com o aumento de dose de rejeito no solo, indicando alta toxicidade. A concentração letal média (CL50) ficou estimada em 27,6%, porém os dados não permitiram estimar o intervalo de 95% de confiança. No entanto, a partir da dosagem de 15%, a perda de biomassa e a mortalidade se mostraram significativas.



**Figura 5.13** – Sobrevivência e biomassa dos adultos de *Eisenia andrei* em bioensaio agudo em misturas de RCS:Latossolo 0, 10, 15, 25, 30 e 50%.

Com relação ao resíduo de cianetação aquoso (RCA), não foi verificado mortalidade e variação de biomassa expressiva dos organismos com o aumento das doses de líquido adicionadas ao solo (Figura 5.14), mesmo com as elevadas concentrações de As e de Cu. Entretanto, é importante destacar, que durante o bioensaio as minhocas se mostraram nitidamente estressadas, e ao final do teste, muitas encontravam-se despedaçadas.

Vale ressaltar que os solos tem a capacidade de atenuação do potencial tóxico e da biodisponibilidade de metais em solução. O Latossolo é composto mineralogicamente por caulinita ( $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ ) e apresenta abundância de oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio (CESAR et al. 2014), fases minerais capazes de adsorver metais, como o As.

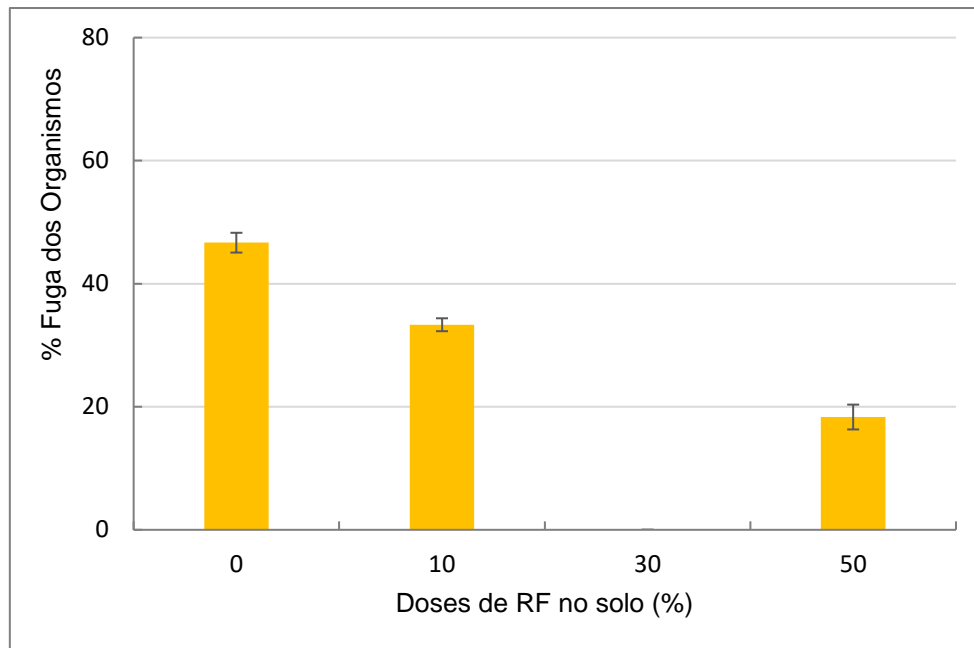


**Figura 5.14** – Sobrevivência e biomassa dos adultos de *Eisenia andrei* em bioensaio agudo em misturas de RCA:Latossolo 0, 5, 10, 25, 50 e 100%.

O indicador de fuga ou evitamento de organismo em um ambiente contaminado é um ensaio considerado mais sensível que a mortalidade ou a variação de biomassa de organismos (CESAR et al., 2014).

O bioensaio de fuga com *Eisenia andrei* em misturas de rejeito de flotação (RF) e Latossolo foi realizado com os percentuais de 0, 10, 30 e 50%, uma vez que, não foi verificado concentração letal capaz de dizimar 50% dos organismos. Os resultados revelaram a ausência de evitamento significativa, sendo a distribuição dos organismos aleatória para todas as dosagens utilizadas (Figura 5.15), sugerindo baixa toxicidade. Estes resultados corroboram com os observados por Silva (2016), que mostraram baixa toxicidade para esse rejeito.

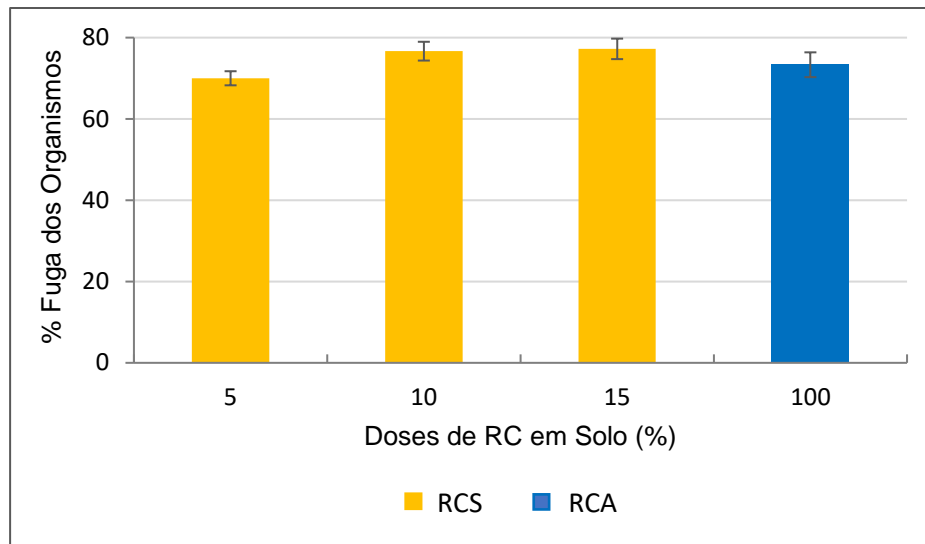




**Figura 5.15** – Percentual de fuga dos adultos de *Eisenia andrei* em misturas de RF:Latossolo 0, 10, 30 e 50%.

Para a amostra RCS os bioensaios de fuga foram realizados com as concentrações abaixo da CL50 (27,6%), ou seja, com misturas RCS:Latossolo de 5, 10 e 15%. Já para RCA, como não foi observado mudanças significativas de biomassa e de mortalidade dos organismos, foi utilizada a dose *in natura* do rejeito aquoso (100%).

Os resultados apresentados na Figura 5.16, indicam que em todas as concentrações de RCS e 100% de RCA utilizadas, cerca de 70% das minhocas evitaram o solo contaminado.



**Figura 5.16** – Percentual de Fuga de adultos de *Eisenia andrei* em misturas de RCS:Latossolo 5, 10 e 15% e RCA:Latossolo 100% *in natura*.

Mesmo que as dosagens de 5, 10 e 15% de RCS e 100% de RCA não proporcione a morte significativa de *Eisenia andrei* em uma exposição aguda de 14 dias, em um cenário de contaminação, esses organismos tendem a evitar esse solo. No entanto, o percentual de fuga obtido não foi suficiente para caracterizar a função de habitat limitada do solo, quando, em média, há a fuga de mais de 80% dos organismos.

Nesse contexto, a contaminação do solo e dos recursos hídricos pelos resíduos de cianetação causaria não só a morte de seres vivos do ambiente afetado, mas também um desequilíbrio ecológico afetando todo o ecossistema.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

O rejeito e o resíduo dos processos de flotação e cianetação da mineração de ouro estudados nesse projeto, RF e RC (RCS e RCA), apresentaram características distintas em sua composição mineralógica dado ao fato de que os dois provêm de diferentes etapas do processo que visam a obtenção de ouro.

A caracterização por meio de DRX determinou que a amostra RF é composta majoritariamente por quartzo. Também foram identificadas as fases minerais relacionadas a muscovita [ $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ], a albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), a chamosita [ $(\text{Fe}^{2+},\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{O})_8$ ], a dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], e a pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Já a amostra RCS, além de ser composta pelos minerais descritos, é constituída por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e possui além da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) os minerais sulfetados galena ( $\text{PbS}$ ) e esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), sendo a pirita o principal mineral sulfetado responsável por DAM.

Os resultados de análise elementar de C e de S e FRX mostraram que o rejeito de flotação possui 2,5% m/m de C, provavelmente, devido aos reagentes orgânicos usados no processo físico-químico de separação (flotação), além de conter um elevado percentual mássico de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 71,2 e 5,1%, respectivamente, provenientes das rochas encaixantes do minério de ouro. O resíduo de cianetação possui um teor de S elevado, aproximadamente, 15% m/m, e percentuais de PbO e ZnO equivalente a 1,6 e 0,8% m/m, respectivamente, podendo estar relacionados aos minerais galena e esfalerita. Desta forma, os resultados corroboram com o observado nos difratogramas de raios X.

Foi possível identificar, por meio da análise de ICP-OES, que os rejeitos possuem metais pesados considerados potencialmente tóxicos, como As, Cd, Cu e Se, além do Pb e do Zn identificados anteriormente. O As está presente nas amostras RF, RCS e RCA nas concentrações de 13,3, 343 e 0,34 ppm, podendo estar relacionado a arsenopirita, principal mineral sulfetado no qual o ouro, geralmente, encontra-se associado.

Pelas análises de MEV/EDS foi possível visualizar que o rejeito RF é composto por partículas de grânulos maiores relacionadas ao quartzo, e por partículas mais finas

dos argilominerais presentes. Ainda, verificou-se que o resíduo RCS é constituído em grande maioria por finos devido a remoagem do concentrado de ouro antes de entrar nos tanques do circuito de lixiviação do processo.

Os resultados de lixiviação, em mesa agitadora orbital a 100 rpm e tempo de contato entre as amostras e o meio lixiviante (meio aquoso e ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>) de 0 a 768 h, sugeriram que a solubilização dos metais Pb, Cd e Zn em ácido acético contidos nas amostras RF e RCS ocorrem em duas etapas de liberação, uma rápida e uma lenta. No entanto para a lixiviação em meio aquoso não foi verificada a solubilização de Pb e para a amostra RF, notou-se a mesma tendência de comportamento durante a extração quando comparada com a lixiviação com ácido. Em RCS a lixiviação em meio aquoso demonstrou ser mais lenta quanto a liberação de Cd e Zn e com a estabilização dos mesmos no meio. As concentrações de todos os metais obtidos durante a lixiviação se encontram acima dos níveis permitidos pelas resoluções Conama 357 e 420, para águas doce (classe I e III) e subterrânea.

De acordo com os bioensaios agudos de toxicidade e de fuga realizados com minhocas adultas da espécie *Eisenia andrei*, o rejeito RF não demonstrou ter características tóxicas, pois não foi observada a mortalidade e a variação significativa na biomassa dos organismos expostos ao solo contaminado. Já para as amostras RCS e RCA, verificou-se que a concentração letal média (CL50) estimada para a amostra RCS foi de 27,6%, ao passo que em RCA, não houve mortalidade e variação de biomassa das minhocas de forma expressiva. Entretanto, ao submetê-las aos bioensaios de fuga foi verificado que em um cenário de exposição aos resíduos de cianetação, em média 70% dos organismos evitam o solo contaminado.

Dessa forma, o rejeito e o resíduo provenientes da mineração de ouro possuem uma composição mineralógica e química heterogêneas, típica de rejeitos de mineração, mas peculiar por conter metais potencialmente tóxicos e por ser passível de geração de águas ácidas com o tempo de exposição as intempéries. Adicionalmente, em uma possível contaminação do solo e dos recursos hídricos com os materiais estudados, pode acontecer uma grande liberação de metais tóxicos ao meio ambiente, afetando todo o ecossistema da região contaminada.

## CAPÍTULO 8. TRABALHOS FUTUROS

Diante do estudo realizado no desenvolvimento deste projeto de pesquisa como trabalhos futuros propõe-se a lixiviação, do rejeito e do resíduo da mineração de ouro, com outros ácidos orgânicos, como o oxálico e o cítrico, presentes no solo, com um cenário de exposição próximo ao que aconteceria caso as barragens que contem esse material permitisse o seu derramamento. Além disso, a realização de uma lixiviação com um tempo de contato maior para verificar os resultados dos elementos que não atingiram o equilíbrio.

Propõe-se também a caracterização dos rejeitos por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho e Termogravimetria para complementar os resultados obtidos pelas técnicas utilizadas nesse projeto.

Em relação aos bioensaios agudos de toxicidade, os mesmos poderão ser realizados com as lixívias obtidas nos ensaios de lixiviação para avaliar o comportamento dos organismos de *Eisenia andrei* submetidos a diferentes dosagens lixívia:solo.

## CAPÍTULO 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. 2ª Edição. Brasil: Edgard Blüchaer LTDA., São Paulo, p. 628-660. 1973.

ALKIMIN, G. D. **Toxicidade de Cádmio e Zinco em Danio rerio: Comparação entre Valores Permitidos em Legislação para Proteção da Vida Aquática e a Potencial Atuação como Interferentes Endócrinos**. 2016. 100 f. [Dissertação de Mestrado em Ciências] – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Sorocaba, SP, 2016.

ALVES, R. H.; RIETZLER, A. C. **Efeitos Tóxicos de Arsênio em Eisenia andrei em Exposição de Solos do Entorno de Minerações de Ouro**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 39:682-691, 2015.

AMORIM, E.F. **Efeitos do Processo de Deposição Hidráulica no Comportamento de um Rejeito de Mineração de Ouro**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007. 109p.

ANDRADE, M. G.; MELO, V. F.; SOUZA, L. C. P.; GABARDO, J.; REISSMAN, C. B. **Metais Pesados em Solos de Área de Contaminação e Metalurgia de Chumbo. II – Formas e Disponibilidades para Plantas**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33:1889-1897, 2009.

ARAÚJO, C. B. **Contribuição ao Estudo do Comportamento de Barragens de Rejeito de Mineração de Ferro**. Setembro 2006. 133 f. [Dissertação de Mestrado em Ciências]- COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2004) **ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos- Classificação**. Rio de Janeiro/RJ.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2004) **ABNT NBR 10005: Lixiviação de Rejeitos - Procedimento**. Rio de Janeiro/RJ.

BARBOSA, J. P. **Refino de Ouro**. In: Extração de ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Ed: TRINDADE, R. B. E., FILHO, O. B. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 157 – 178, 2002.

BISSACOT, L. C. G.; **Caracterização Geoquímica de Rejeitos de Mineração de Ouro como Contribuição à Gestão Ambiental e ao Projeto de Fechamento da Mina**. 2014. [Dissertação de Mestrado] - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

BORMA, L.S; SOARES, P.S.M. **Drenagem ácida e gestão de rejeitos sólidos de mineração**. In: TRINDADE, R.B.M. & O.B. FILHO (Eds.). *Extração de Ouro: Princípios, Tecnologias e Meio Ambiente*. CETEM/MCT, 2002. Cap 10, p. 253 – 276.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. **Ensaio para Determinar a (Bio)disponibilidade de Chumbo em Solos Contaminados: Revisão**. *Química Nova*, Vol. 31, No. 2, 394-400, 2008.

CAETANO, R. **O Ouro do Rio Xingu**. Isto É Dinheiro, Pará, 2017. Disponível em: <<http://www.istoedinheiro.com.br/o-ouro-rio-xingu/>>. Consultado em abril de 2017.

CESAR, R.; NATAL-DA-LUZ, T.; SOUSA, J.P.; COLONESE, J.; BIDONE, E.; CASTILHOS, Z.; EGLER, S.; POLIVANOV, H. **Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological effects on earthworms**. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 186, p. 1487-1497, 2014.

CESAR, R.; RODRIGUES, A. P.; SANTOS, M. C. B.; SENDEROWITZ, S.; COLONESE, J.; MOREIRA, C.; BERTOLINO, L. C.; CASTILHOS, Z.; EGLER, S.; MADDOCK, J. **Ecotoxicidade e Biodisponibilidade de Metais em Solos Impactados por Rejeitos Industriais em Queimados, RJ, Brasil**. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 32, n. 4, p.600-610, 2013.

CIMINELLI, V. S. T. **Hidrometalurgia**. In: *Tendências Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral*. FERNANDES, F. R. C.; MATOS, G. M. M.; CASTILHOS, Z. C.; LUZ, A. B. (Editores). Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 157 – 174, 2007.

CIMINELLI, V. S. T., GOMES, A. D. **Princípios da cianetação**. In: TRINDADE, R. B. E., FILHO, O. B. (ed.). *Extração de ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. Cap.3, p. 59 - 94.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357, 2005 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 420, 2009 - Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430, 2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA

CRUZ, M. A. S. **Avaliação da Geoquímica dos Sedimentos Superficiais das Nascentes do Rio Subaé-BA**. Junho 2012. Dissertação de Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e Ambiente. Programa de PósGraduação em Modelagem em Ciência da Terra e do Ambiente, Departamento de Tecnologia, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2012.

DANA, J.D; HURLBUT, C. S. **Manual da Mineralogia**, 1ª Ed., Brasil, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1969.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. Brasília: DNPM, 2016. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuariomineral/arquivos/dnpm\\_amb\\_2016\\_metalicos](http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuariomineral/arquivos/dnpm_amb_2016_metalicos)>. Consultado em março de 2017.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Informe Mineral 1º/2016**. Brasília: DNPM, 2016. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe\\_mineral\\_2\\_2016](http://www.dnpm.gov.br/dnpm/informes/informe_mineral_2_2016)>. Consultado em março de 2017.

DUTRA, A. J. B. **Eletrorecuperação de Ouro**. In: TRINDADE, R. B. E., FILHO, O. B. (ed.). **Extração de ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 135 – 156, 2002.

ESTAY, H.; BECKER, J.; CARVAJAL, P.; ARRIAGADA, F. **Predicting HCN Gas Generation in the Start Process**. *Hydrometallurgy*, 113–114 (2012) p 131–142, 2012.

EVANGELISTA, F. S. B.; SILVA, I. C. R.; **Fontes de Contaminação pelo Chumbo (Pb)**. 8ª Mostra de Produção Científica da Pós-Graduação Lato Sensu da Puc Goiás, Goiânia, 2013



FERNANDES, E. A.; SANTOS, H. I. **Análise da operação da barragem de rejeitos da Mineração Serra Grande S/A, município de Crixás, Goiás.** Departamento de engenharia. Universidade Católica de Goiás, 2008. IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. Isto e mineração. Material de divulgação (folheto) nº 14, março de 2008.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B. **Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmio.** Revista Eletrônica Sistemas & Gestão. Volume 9, Número 2, pp. 194-199, 2014.

FERREIRA, F. A. G. Toxicidade e Remoção de Arsênio pela Cianobactéria *Microcystis novacekii*. 2013 [Dissertação de Mestrado em Ecologia] – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2013

FREITAS, R.L; COSTA, R.S. **Recuperação do Ouro Dissolvido.** In: TRINDADE, R.B.M. & O.B. FILHO (Eds.). Extração de Ouro: Princípios, Tecnologias e Meio Ambiente. CETEM/MCT, Cap 4, p. 87 – 124 , 2002.

GARCIA-MEZA, J. V.; RAMOS, E.; CARRILLO-CHÁVEZ, A.; DURAN-DE-BAZÚA, C. **Mineralogical and Chemical Characterization of Historical Mine Tailings from the Valenciana Mine, Guanajuato, Mexico: Environmental Implications.** Environmental Contamination and Toxicology. (2004) 72: 170-177.

GRANATO, M. **Metalurgia Extrativa do Ouro.** Série Tecnologia Mineral,37. Seção: Metalurgia Extrativa. Brasília: DNPM, 1986.

HEIDER, M.; ANDRADE, R.H.P. **Ouro.** Sumário Mineral Brasileiro, 2015. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015> >. Consultado em dezembro de 2016.

HOPENHAYN, C. **Arsenic in Drinking Water: Impact of Human Health.** Elements, vol 2, p. 103- 107, 2006.

Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM). Disponível em: < <http://www.ibgm.com.br/>>. Consultado em abril de 2017.

Instituto dos Metais Não-Ferrosos. **O Zinco no Meio Ambiente: compreendendo a ciência.** Sem ano. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/publicacoes/o-zinco-no-meio-ambiente-compreendendo-a-ciencia.pdf>>. Consultado em maio de 2017

INFOMINE, 2017. Disponível em: [www.infomine.com](http://www.infomine.com). Consultado em abril de 2017

ISO (International Organization for Standardization). 2008. Avoidance Test for Testing the Quality of Soils and the Toxicity of Chemicals – Part 1: Test with Earthworms (*Eisenia foetida*). Geneva, ISO.

ISO (International Organization for Standardization). Soil quality — Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) — Part 2: Determination of effects on reproduction. ISO 11268–2. Geneve, Switzerland, 1998.

JARDIM, A. B. **Avaliação da Liberação e Toxicidade de Metais Potencialmente Tóxicos em Rejeitos de Mineração (Perfil RP-7): O Caso de Adrianópolis (PR)**. 2013 [Monografia em Engenharia Ambiental] – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

LLOYD, J. R.; OREMLAND, R. S. **Microbial Transformations of Arsenic in the Environment: From Soda Lakes to Aquifers**. Elements, vol 2, p. 85- 90, 2006.

LOBATO, L. M.; COSTA, M. A.; HAGEMANN, S.G.; MARTINS, R. **Ouro no Brasil: principais depósitos e suas perspectivas**. In: Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios. Org: MELFI, A. J.; MISI, A.; CAMPOS, D. A; CORDANI, U. G. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Letras, p. 46-59, 2016.

MARON, M. C.; SILVA, A. R. B.; **Perfil Analítico do Ouro**. Brasília: DNPM, p. 46, 1984.

MELLO, J. W. V.; DUARTE, H. A.; LADEIRA, A. C. Q. **Origem e Controle de Drenagem Ácida de Mina**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, N° 8, p. 24-29, 2014.

MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E.A.; FERREIRA, O.; CABO, S. S. **Caulim-CADAM. Ouro: RPM Paracatu**. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Ed.: SAMPAIO J. A.;LUZ, A. B.;LINS, F. F. Rio de Janeiro, CETEM, p.11 - 23, CETEM-2001.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. **Os Efeitos do Chumbo sobre o Organismo Humano e seu Significado para a Saúde**. Rev Panam Salud Publica. ;15(2):119–29, 2004.

MORIN, G.; CALAS, G. **Arsenic in Soils, Mine Tailings and Former Industrial Sites**. Elements, vol 2, p. 97 – 101, 2006.

NATAL-DA-LUZ, T.; RÖMBKE, J.; SOUSA, J.P. **Avoidance Tests in Site Specific Risk Assessment: Influence of Soil Properties on the Avoidance Response of Collembola and Earthworms.** Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 27, No. 5, pp. 1112–1117, 2008.

NETO, H. A. **Perfil do Ouro.** Relatório Técnico 28. Desenvolvimento de Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal (2010-2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Agosto, 2009.

O' DAY, P. A. **Chemistry and Mineralogy of Arsenic.** Elements, vol 2, p 77-83, 2006.

PEREIRA, P. S.; MAIA, A. J.; GOMES, R. V. R. S.; GOMES, E. N. **Eficácia do Ácido Acético no Controle de Algumas Espécies de Plantas Daninhas.** ENCICLOPÉDIA BIOSFERA. Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, N.16 p. 2512 – 2523, 2013.

PERES, A.E.C.; CHAVES, A.P.; LINS, F.A.F.; TOREM, M.L. **Beneficiamento de Minérios de Ouro.** In: Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Ed: TRINDADE, R.B.E.; FILHO, O.B Rio de Janeiro. CETEM/MCT, p. 23 – 58, 2002.

PINHEIRO, G. L.; SILVA, C. A.; LIMA, J. M.; COSTA, A. L.; SACZK, A. A. **Ácidos Orgânicos de Baixa Massa Molar em Solos e Materiais Orgânicos.** Química Nova, Vol. 36, No. 3, 413-418, 2013.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZO, M. E.; BERTON, R. S. **Ácidos Orgânicos como Extratores de Metais Pesados Fitodisponíveis em Solos Tratados com Lodo de Esgoto.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.39, n.7, p.671-676, jul. 2004.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZO, M. E.; BERTON, R. S.; GUILHERME, L. R. B.; MARCHI, G. **Extração de Metais Orgânicos Fitodisponíveis em Solos Tratados com Lodo de Esgoto: Uso de Ácidos Orgânicos.** Comunicado Técnico 28, Embrapa Meio Ambiente, 1ªEd, Jaguariúna, 2005.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZO. **Cinética de Solubilização de Metais Pesados por Ácidos Orgânicos em Solos Tratados com Lodo de Esgoto.** R. Bras. Ci. Solo, 31:143-151, 2007

PORTO, C. G.; PALERMO, N; PIRES, F.R.M. **Panorama da Exploração e Produção do Ouro no Brasil.** In: Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Ed: TRINDADE, R.B.E.; FILHO, O.B. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, n. 2, p. 2–3, 2002.

RAIMONDI, I. M. **Estudo e Caracterização Geológica e Geotécnica de Rejeitos de Mineração – Adrianópolis (PR)**. Julho 2014. [Dissertação de Mestrado em Ciências] – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2014.

RIBEIRO, C. C. **Avaliação e Identificação da Toxicidade Aguda e Crônica do Light-Stick, Sinalizador Utilizado em Pesca de Espinhel Através de Ensaio com Diferente Organismos Marinhos**. 2010. 59 f. [Trabalho de Conclusão de Curso em Oceanografia]. Centro Universitário Monte Serrat, Santos, São Paulo, 2010.

ROENICK, F. S. F. **Extração de Ouro Contido em Minério de Baixo Teor empregando Pilhas de Lixiviação com Cianeto**. Dissertação (Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais Belo Horizonte. p. 138, 2013.

RUPPENTHAL, J. E. **Toxicologia**. Santa Maria : Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria ; Rede e-Tec Brasil, 2013.

SANTOS, J. F. **Perfil do Minério de Zinco**. Relatório Técnico 25. Desenvolvimento de Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal (2010-2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Fevereiro 2010.

Secretaria de Estado de Desenvolvimento Regional, Política Urbana e Gestão Metropolitana. **Relatório: Avaliação dos Efeitos e Desdobramentos do Rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG**. Belo Horizonte, 2016.

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L. E.; **Caracterização de Rejeito de Mineração de Ouro para Avaliação de Solubilização de Metais Pesados e Arsênio e Revegetação Local**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 28:189-196, 2004.

SILVA, V.P.R. **Caracterização Química e Mineralógica de Rejeitos da Mineração de Ouro**. Dissertação (Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SIMS, J. **Paracatu Technical Report**. Kinross Gold Corporation. Paracatu, MG, 2014.

SOARES, M. R. **Coefficiente de Distribuição ( $K_D$ ) de Metais Pesados em Solos do Estado de São Paulo**. Dezembro 2004. 202 f. [Tese de Doutorado em Agronomia] – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 2004.

SOUZA, C. M. B. **Modelagem e Simulação da Drenagem Ácida de Minas em Colunas**. Março 2010. [Dissertação de Mestrado em Ciências] – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2010.

TEIXEIRA, J. A. A. B.; SILVA, O. A. **Chumbo**. Balanço Mineral Brasileiro, 2015. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015> >. Consultado em dezembro de 2016.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). **Toxicity Characteristic Leaching Procedure**. EPA publication – Method 1311. 1992

Zadra, J. B. **A process for the Recovery of Gold from Activated Carbon by Leaching and Electrolysis**, U.S.B.M. RI 4672, 1950.