

Avaliação das perdas de mercúrio e metais preciosos durante a decomposição térmica de amálgamas

Julia Nascimento Souza

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc., EQ/UFRJ

Prof. Luis Gonzaga Santos Sobral, Ph.D., CETEM

Janeiro de 2018

AVALIAÇÃO DAS PERDAS DE MERCÚRIO E METAIS PRECIOSOS DURANTE A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE AMÁLGAMAS

Julia Nascimento Souza

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

Aprovado por:

Prof. Carlos Alberto Chagas Jr., D.Sc., EQ/UFRJ

Débora Monteiro de Oliveira, D.Sc., EQ/UFRJ

Patricia Correia de Araujo, M.Sc., UFRRJ

Orientado por:

Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc., EQ/UFRJ

Prof. Luis Gonzaga Santos Sobral, Ph.D., CETEM

Ficha Catalográfica

Souza, Julia Nascimento.

Avaliação das perdas de mercúrio e metais preciosos durante a decomposição térmica de amálgamas/ Julia Nascimento Souza. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018. vii, 42 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha e Luis Gonzaga Santos Sobral.

1. Decomposição térmica. 2. Pequena mineração de ouro. 3. Amálgama. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Armando Lucas Cherem da Cunha. 6. Luis Gonzaga Santos Sobral. I. Título.

Dedicatória

Dedico esse trabalho ao meu pai Antonio Carlos (*in memoriam*), com todo meu amor e gratidão, por ter me acompanhado tão fortemente ao longo da minha carreira acadêmica. Espero ser merecedora de todo esforço dedicado por ele, durante minha vida, especialmente quanto à minha formação.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força, saúde e coragem durante essa longa caminhada.

À minha família, por todo amor e suporte ao longo dos 24 anos vividos, além de ser a maior incentivadora do meu crescimento pessoal e profissional

À todos os amigos que me ajudaram ao longo de todo este período incentivando a dar o meu melhor, mesmo em situações difíceis, e que compartilharam momentos de muita alegria.

À Amanda Muniz Guadagnino, minha irmã de coração, que foi sempre paciente com minha ausência em momentos importantes, mas, ainda sim, esteve ao meu lado dando conselhos e apoio moral para seguir confiante nessa jornada.

À Debora Monteiro, Patrícia Araújo, Ana Maria Garcia Lima e Lillian Domingos pela disponibilidade e boa vontade em me ajudar, trocar informação e realizar discussões sobre o tema abordado.

Ao Luis Sobral, orientador e amigo, ao qual sou grata por todo conteúdo transmitido, os quais me fizeram pensar como uma real engenheira e procurar soluções para um mundo melhor.

Aos professores da Escola de Química, principalmente o Prof. Armando Cunha, que compartilham não só conteúdos, mas visão crítica e experiências, tornando-os responsáveis pela formação de engenheiros conceituados na área de atuação.

Ao Centro de Tecnologia Mineral e seus profissionais por todo conhecimento transmitido desde a iniciação científica e por toda infraestrutura fornecida para confecção deste trabalho.

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

AVALIAÇÃO DAS PERDAS DE MERCÚRIO E METAIS PRECIOSOS DURANTE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE AMÁLGAMAS

Julia Nascimento Souza

Janeiro, 2018

Orientadores: Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc., EQ/UFRJ
Prof. Luis Gonzaga Santos Sobral, Ph.D., CETEM

O uso desregrado do mercúrio na mineração artesanal de ouro em pequena escala ganhou notoriedade com a consolidação da Convenção de Minamata em 2013. A UNEP (*United Nations for Environmental Protection*), no mesmo ano, apontou que 37% das emissões antropogênicas de mercúrio para atmosfera são advindas de garimpos de ouro. Por isso, há uma preocupação mundial na melhoria dos processos usados para extrair ouro nesses locais e desenvolvimento de novas tecnologias eficazes para minimizar ou banir o uso desse elemento químico. Uma das propostas é o uso de retortas durante a decomposição térmica do amálgama de ouro. Portanto, este trabalho teve por objetivo desenvolver um método de avaliação da exposição ocupacional dos operadores frente a tal equipamento e, ao mesmo tempo, avaliar a possibilidade de arraste de metais preciosos durante esse processo térmico. De acordo com resultados experimentais, o uso da retorta testada evidenciou emissões significativas de mercúrio para a atmosfera bem como de metais preciosos. Essa constatação foi corroborada com a análise de amostras de solos, onde a decomposição térmica de amálgama é frequentemente realizada. Foram também realizadas análises Termogravimétricas (TG) de três diferentes amostras sintéticas de amálgamas (Au:Hg, Ag:Hg e Au:Ag:Cu:Hg) visando definir faixas adequadas de temperatura para a decomposição térmicas dessas amostras, quando da utilização de retortas, assim como determinar a proporção adequada metal:Hg.

Sumário

Capítulo I – Introdução e Objetivos	1
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	2
II.1 Ocorrências do Ouro.....	2
II.2 Mercúrio	3
II.3 Extração mineral do Ouro.....	4
II.3.1 Garimpos Artesanais.....	4
II.3.2 Garimpos semimecanizados	8
II.3.3 Grande Mineração de Ouro	10
II.4 Tecnologia limpa para garimpos de ouro	13
Capítulo III - Metodologia	19
III.1 Preparo da prata metálica	19
III.2 Proporção prata-mercúrio.....	20
III.3 Amalgamação da prata.....	20
III.4 Decomposição térmica do amálgama de prata	21
III.5 Caracterização das amostras após decomposição térmica.....	21
III.6 Cálculos de eficiência da retorta, arraste de prata e perdas de mercúrio para atmosfera 23	
III.7 Recuperação de Prata e Mercúrio em suas formas elementares.....	23
III.8 Limpeza do mercúrio elementar recuperado	24
III.9 Monitoramento de mercúrio na atmosfera durante a decomposição térmica de amálgamas.....	25
III.10 Rota alternativa para recuperação de preciosos em amálgamas com uso de ácido nítrico	26
III.11 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	26
III.12 Análise Quantitativa de mercúrio e ouro de solos de garimpos do Brasil.....	27
III.12.1 Preparo da água régia	28
III.12.2 Caracterização das amostras.....	29
III.12.3 Cálculos dos teores de ouro e mercúrio nas amostras	29
Capítulo IV – Resultados e Discussões	29
IV.1 Produção dos amálgamas	29
IV.2 Ponto de medição de temperatura na retorta	30
IV.3 Arraste de prata	30
IV.4 Emissão de mercúrio durante a decomposição térmica na retorta	31
IV.4.1 Análises químicas	31
IV.4.2 Eficiência da retorta	32

IV.4.3 Monitoramento das emissões de mercúrio na decomposição térmica de amálgama de prata a 400°C com LUMEX.....	32
IV.5 Recuperação de preciosos a partir de amálgamas com uso de ácido nítrico.....	34
IV.6 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
IV.7 Monitoramento das emissões de mercúrio na análise TG/DSC de amálgama de ouro com LUMEX.....	37
IV.8 Determinação de teores de mercúrio e ouro presentes nos solos de garimpos do Brasil	38
Capítulo V – Conclusão	39
Referências Bibliográficas	40

Capítulo I – Introdução e Objetivos

A Convenção de Minamata, assinada em 2013, reconhece o mercúrio (Hg) como um poluente global e visa à redução de suas emissões para proteção da saúde humana e para a preservação do meio ambiente. O Artigo 7/Anexo C do documento resultante da Convenção trata apenas do mercúrio oriundo de técnicas utilizadas pelos garimpeiros em pequenas minerações de ouro, entre as quais se destaca a amalgamação (*Minamata Convention*, UNEP).

Esta técnica, além de ser um processo de fácil aplicação, devido à avidez do mercúrio elementar pelo ouro metálico, tem a vantagem de se utilizar de um elemento relativamente barato diante do preço do ouro, e facilmente acessível, sendo comercializado em diversos estabelecimentos circunvizinhos aos garimpos.

As emissões de mercúrio se agravam quando ocorre a decomposição térmica do amálgama, processo popularmente chamado de queima, na obtenção do ouro esponja. Nesse contexto, há uma busca por alternativas viáveis isentas de mercúrio ou que reduzam, significativamente, tais emissões.

A retorta tem sido indicada como uma opção por recuperar, quase que totalmente, o mercúrio elementar, mas, ainda, com expressivas emissões desse elemento para atmosfera. Esse dispositivo é confeccionado em aço inoxidável, dotado de uma câmara, onde o amálgama de preciosos é depositado, e é conectada, de forma hermética, a um duto para a coleta de vapores de mercúrio elementar que serão condensados em contato com recipiente contendo água. Estudos recentes de Souza, J.N. e Castilhos, Z.C., 2016, culminaram na definição de uma metodologia de análise para avaliar tais emissões e possíveis perdas de metais preciosos. Fez-se a avaliação do uso de retorta em uma faixa de temperatura de 300 a 600°C, faixa esta bem abaixo da utilizada nos garimpos, com propósito de se determinar a temperatura ótima para o início da decomposição térmica de amálgama de prata a fim de se evitar as emissões expressivas de mercúrio que ocorrem em elevadas temperaturas.

O presente trabalho teve como objetivo dar continuidade à avaliação de emissões de mercúrio elementar durante a decomposição térmica de amálgama de prata e arraste desse metal precioso iniciado por Souza, J.N. e Castilhos, Z.C. em 2016, variando-se a temperatura desse processo. Adicionalmente, buscou-se validar uma faixa ideal desta temperatura durante a amalgamação por meio de Análises Termogravimétricas (TG). Além disso, foi feita uma análise quantitativa de ouro e mercúrio em solos de quatro garimpos brasileiros, em locais onde são realizadas as decomposições térmicas nos moldes tradicionais, ou seja, com a utilização da chama de um maçarico diretamente sobre o amálgama, buscando, com esses resultados analíticos, corroborar os obtidos no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), com o uso de retorta. Finalmente, são propostas rotas alternativas para recuperação dos metais preciosos.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1 Ocorrências do Ouro

O Ouro (Au) é um metal com brilho amarelo característico que possui alto valor comercial, em torno de R\$133/grama (Bovespa, 2017). É um metal pesado, com densidade de $19,3 \text{ g.cm}^{-3}$, além de ser um material maleável, dúctil, com boa condutividade elétrica ($45,2 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$) e resistência à corrosão. Tais propriedades físico-químicas o levam a diversas aplicações industriais, com destaque na tecnologia de eletrônicos, catalisadores, utensílios da medicina, entre outros. Todavia, é largamente empregado na economia como reserva monetária e na joalheria. À temperatura ambiente está no estado sólido, e na natureza, é sempre encontrado na forma de solução sólida com prata, cobre, paládio e platina. Em alguns países (*e.g.*, Rússia) há a presença dos metais secundários do grupo da platina (Os, Ir, Ru, Rh) (Mertier Jr, J.B., 1969)

Os depósitos de ouro são classificados em primários e secundários. O ouro pode estar disseminado na rocha, em veios de quartzo, disseminado na matriz de sulfetos minerais (pirita, arsenopirita, pirrotita, etc.) ou associado a materiais carbonáceos. Este tipo de ouro é denominado primário (ouro filão). Na capa intemperizada, resultado de processos oxidativos de minerais que aprisionam partículas de ouro metálico, mediados por agentes geológicos naturais (*i.e.*, vento, sol, chuva, ação microbológica), o ouro é encontrado livremente e denominado ouro secundário. Este ouro pode estar livre próximo às jazidas originais, com pouco ou nenhum transporte (eluvionar), no solo das encostas dos morros (coluvionar) ou na margem/leito dos rios (aluvionar), como ilustra as Figuras 1 e 2:



Figura 1 - Depósito de ouro primário e secundário. Fonte: Adaptado de Ashley, T., 2009



Figura 2 - Ouro primário e Secundário. Fonte: Araújo, P.C., 2017

II.2 Mercúrio

O mercúrio (Hg) é um elemento químico comumente encontrado na natureza sob forma elementar (Hg^0), sulfeto mercúrico (Cinábrio- HgS), cloreto mercúrico (HgCl_2) e compostos organo-mercuriais, entre eles o metilmercúrio (CH_3Hg^+).

Atualmente, o mercúrio possui *status* de poluente global por apresentar longo tempo de residência na atmosfera, na ordem de 1 ano (UNEP, 2008), podendo chegar até 2 anos (Ferrara et al., 2000; Poissant et al., 2002; Lindberg et al., 2007 apud Araújo, P.C., 2017). Isso porque, na sua forma elementar, o mercúrio reage de forma lenta com os oxidantes atmosféricos (e.g. ozônio) e, portanto, pode ser transportado para longe de suas fontes de emissão. (Jung, G. et al, 2009). Schroeder, W.H e Munthe, J., em 1998, citam que o mercúrio elementar gasoso pode ser transportado, via aérea, a distâncias de dezenas de milhares de quilômetros.

Além disso, este elemento produz compostos intermetálicos com todos os metais, a exceção do ferro e platina (Tyagi, P., 2015) produzindo amálgamas. Esta propriedade é considerada essencial na pequena mineração de ouro durante a extração dos metais preciosos propiciando a separação dos mesmos da ganga mineral.

Na década de 1970, comprovada a toxicidade do mercúrio, a produção, o uso industrial e o comércio foram reduzidos em alguns países, com a elaboração de leis restritivas para sua utilização. (IBAMA, 2016). No Brasil não há produção primária de mercúrio, sendo o mercado nacional abastecido por meio da importação e reciclagem. O IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) publicou, em 2016, um demonstrativo da utilização de mercúrio elementar importado no Brasil e mostrou o uso primordial na indústria soda-cloro (Figura 3). Por outro lado, dados do PNUMA, 2006 apud MMA, 2013 mostram que a sua maior utilização é na pequena mineração de ouro no Brasil, em torno de 24%. Levanta-se a hipótese que o item “Revenda” da Figura 3 possa estar associado diretamente a vendas para garimpos no Brasil.

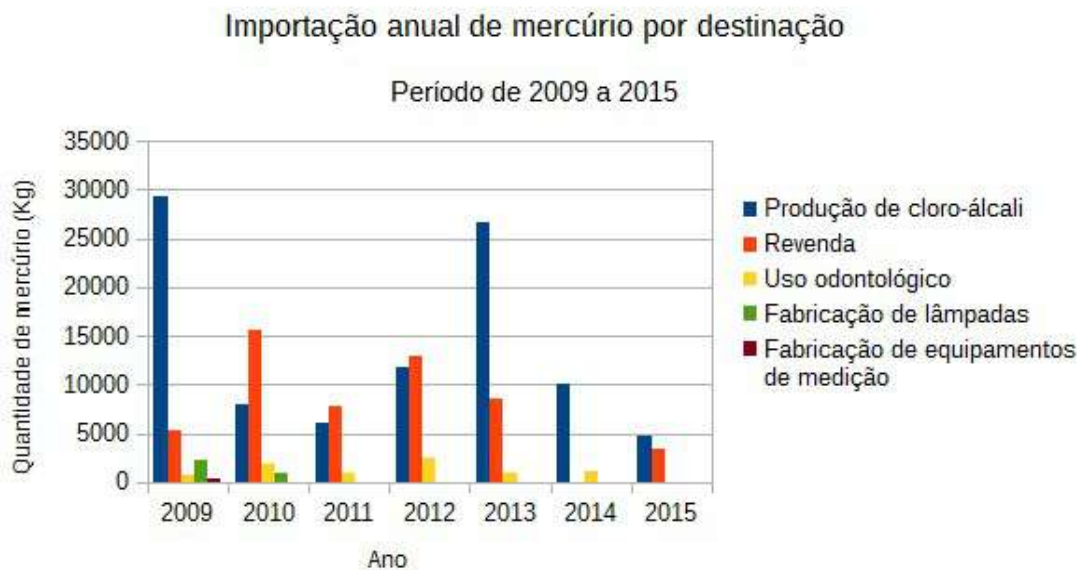


Figura 3 - Utilização de mercúrio elementar importado no Brasil. Fonte: IBAMA, 2016

A Convenção de Minamata possui 130 países signatários, inclusive o Brasil, e tem como objetivo "proteger a saúde humana e o ambiente dos efeitos adversos do mercúrio". O artigo 7 e o Anexo C do documento, referem-se, diretamente, à pequena mineração de ouro, visando o decréscimo das emissões do mercúrio nessas áreas.

Das emissões totais de mercúrio para a atmosfera, em 2010, estimou-se que 1.960 toneladas são oriundas por ações do homem, sendo 727 toneladas (37%) provenientes da pequena mineração (UNEP, 2013).

Nesse contexto, retornando aos dados do IBAMA, 2016, nota-se que a partir de 2013 (início da Convenção de Minamata) a 2015, houve uma redução significativa na importação de mercúrio no Brasil. Porém, é importante frisar que estes são dados declaratórios, e muito desse elemento pode entrar no país de forma clandestina.

II.3 Extração mineral do Ouro

De acordo com COSTA, L., 2007 há três grupos predominantes de organização produtiva da extração mineral de ouro no contexto brasileiro: o garimpo artesanal, o garimpo semimecanizado e as grandes empresas mineradoras.

II.3.1 Garimpos Artesanais

A produção do ouro por processos artesanais é assistemática e varia de acordo com o tipo de ouro presente no garimpo. Atualmente, no Brasil, foram identificados 162 permissões de lavra garimpeira (Lei nº7805/89), concedidas pelo Departamento Nacional da Produção mineral (DNPM), em áreas de até 50 hectares, requeridas por

diferentes pessoas físicas (Castilhos *et al.*, 2016), onde é possível que sejam empregadas as técnicas artesanais sem qualquer pesquisa de prospecção mineral.

Normalmente, a mineração artesanal utiliza ferramentas manuais e de pequeno porte como bateia, machados e concentradores gravíticos. O mais usado entre os concentradores é a calha (pequeno *sluice*), conhecido em campo como “cobra fumando” (Figura 4). Estas são inclinadas com aletas transversais revestidas com tapete para retenção de partículas de ouro. O tapete é retirado e lavado periodicamente para remoção do concentrado aurífero, enquanto na base da calha são utilizados recipientes que acumulam a fração leve, que não é descartada, pois contém partículas mais finas de ouro.



Figura 4 - Calha concentradora ("cobra fumando") em garimpo no oeste de Mato Grosso. Fonte: Araújo, P.C., 2017

O concentrado é amalgamado com proporções metal precioso – mercúrio de até 1:10 (Mallas, J. & Benedicto, N., 1986), formando um composto intermetálico com ouro (Figura 5), separando-o da ganga mineral. A amalgamação pode ocorrer em tambores amalgamadores (*e.g.* Garimpos em Mato Grosso), em baldes, cuja mistura é realizada com as mãos ou na própria bateia (Araújo, P.C., 2017). O amálgama é pressionado através de um tecido/lona (*i.e.*, *squeezing*) para remover o excesso de mercúrio na tentativa de recuperá-lo e utilizá-lo em uma próxima amalgamação, como ilustra a Figura 6.



Figura 5 - Amálgama representativo de garimpos. Fonte: Acervo Luis G.S.Sobral – CETEM/RJ



Figura 6 - *Squeezing* do amálgama. Fonte: Acervo Luis G.S.Sobral – CETEM RJ

A forma mais usual de recuperar o ouro presente nesse composto é via decomposição térmica do amálgama à céu aberto, processo popularmente conhecido como “queima”. Por outro lado, alguns garimpos realizam o processo de decomposição térmica em retortas e/ou capelas com exaustão. A retorta (Figura 7) é um equipamento que tem como princípio básico a condensação dos vapores de mercúrio emitidos durante a decomposição do amálgama e recuperação sob a forma de mercúrio elementar em um recipiente com água de resfriamento. O ouro, ao fim da decomposição térmica, é denominado ouro esponja, e apresenta uma porcentagem residual de mercúrio.



Figura 7 - Retorta desenvolvida pelo CETEM - RETORCET Fonte: Braga, P.F.A.; Araujo, R.V.V.,2007

As condições de trabalho durante a manipulação e decomposição térmica do amálgama na pequena mineração são precárias (Figura 8), causando danos diretos ao trabalhador e ao meio ambiente. Outro fator agravante é que, em alguns estados, há comunidades circunvizinhas ao garimpo e assim, a população pode estar exposta ao mercúrio. (Araújo P.C., 2017).



Figura 8 - Decomposição térmica do amálgama a céu aberto. Fonte: Castilhos. Z. C., 2014

Há referências que mostram que alguns garimpos fazem a lixiviação dos rejeitos de amalgamação e do concentrado gravítico com cianeto para recuperar partículas superfinais de ouro (Figura 9), inclusive no Brasil (Veiga, M. M., 2008.). Porém, essa prática é extremamente perigosa devido à formação de complexos ciano-mercuriais. Estes complexos, no meio ambiente, estão em equilíbrio (*i.e.*, Equação 1) disponibilizando íons cianeto (CN^-) e íons Hg^{2+} , que ao entrarem nos seus respectivos ciclos biogeoquímicos, causam danos diretos a saúde populacional e ao meio ambiente. Além disso, não apresenta grande eficiência, pois o mercúrio se torna um obstáculo à cinética de lixiviação do ouro pelo cianeto. (Veiga, M. M., 2007).

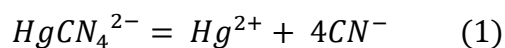


Figura 9 - Cianetação de rejeitos de amalgamação. Fonte: AJ Gunson (China,2002) apud Veiga, M.M., 2005

A Figura 10 apresenta um diagrama de blocos que sintetiza a produção de ouro em garimpos artesanais.

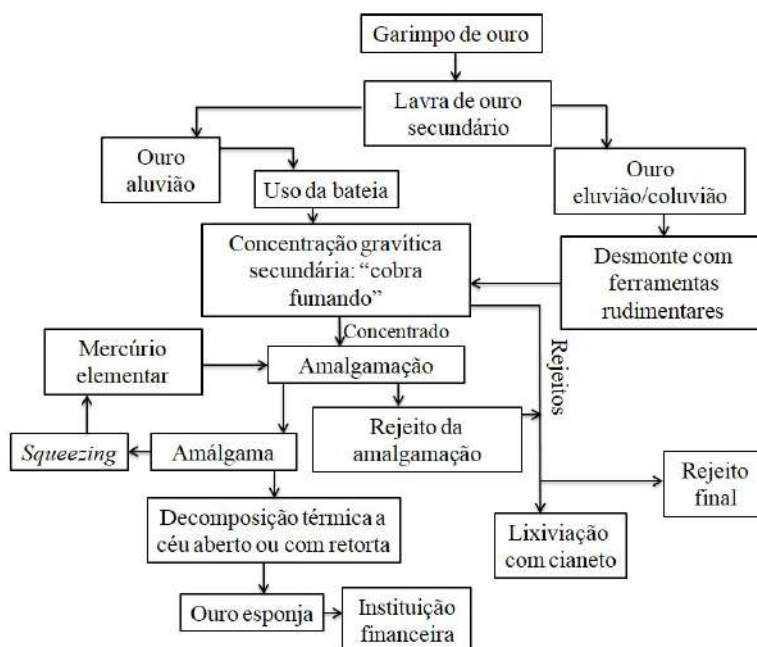


Figura 10 - Diagrama de blocos com processos de extração e beneficiamento do minério de ouro. Fonte: Autora

II.3.2 Garimpos semimecanizados

A corrida do ouro em Serra pelada foi um marco histórico na trajetória da atividade garimpeira no Brasil. A partir da década de 80, o garimpo artesanal clássico evoluiu para um garimpo semimecanizado, onde o ouro é prospectado por meio de máquinas. A inserção de retro escavadeiras, tratores, dragas, balsas e monitores hidráulicos, garantiram o aumento do volume de produção. Porém, em linhas gerais, a extração semimecanizada continua pequena em comparação à grande mineração.

O ouro aluvial (*i.e.*, de aluvião) e coluvial (*i.e.*, de coluvião) são normalmente minerados por monitores hidráulicos conhecidos como “bicos d’água” que fluidizam o minério (Figura 11). Este tipo de extração é denominada “baixão” devido à depressão que ocasiona no solo. (Araújo, P.C, 2017).



Figura 11 - Desmonte de minério secundário com a utilização de monitor hidráulico no norte de Mato Grosso. Fonte: Araújo, P.C., 2017

Os minérios aluvionares, depositados no leito de rios, são coletados por dragas, chamadas em campo de "chupadeiras", que possuem lanças (tubulações) que fazem a sucção no fundo do rio.

Todo minério prospectado, passa por concentração gravítica, amalgamação e decomposição térmica, similar ao garimpo artesanal. Apesar de utilizar-se de maquinaria, o garimpo semimecanizado não realiza sondagem na área, mas, em alguns casos, exploram o ouro primário mesmo sendo ilegal (Figura 12). Esta situação pode ocasionar grande impacto ambiental, devido a movimentações desordenadas de terra, degradação e uso em maior quantidade do mercúrio, tornando-se alvo constante de fiscalização dos órgãos ambientais (Araújo, P.C., 2017).



Figura 12 - *Shaft* (fendas subterrâneas) de ouro primário com profundidade de 42m no estado de Amapá. Fonte: Araújo, P.C., 2017

Além disso, as dragas (Figura 13) ocasionam a degradação das margens e leito dos rios aumentando a quantidade de detritos que causam assoreamentos e turbidez da água, afetando diretamente a fauna local.



Figura 13 - Dragas em Garimpos na Amazônia. Fonte: Amazonia.org.br, 2012

II.3.3 Grande Mineração de Ouro

O terceiro tipo de exploração mineral é feito pelas grandes mineradoras que prospectam o ouro primário com alta mecanização para beneficiamento e uso do cianeto para a extração do ouro. A sondagem é realizada como forma de avaliar a jazida a ser explorada, possibilitando extrair grande quantidade de metal precioso. Posteriormente, o beneficiamento do minério ocorre nas redondezas das minas, buscando-se, assim, evitar despesas com transportes de material estéril e do próprio minério de interesse. Inicialmente, ocorrem as operações de cominuição (britagem/moagem), blendagem, a depender do perfil litológico da mina, seguido de separação gravítica, com hidrociclones. Assim, o minério é classificado, garantindo que apenas as partículas finas sigam para a flotação, e as mais grosseiras retornem ao moinho (Figura 14).



Figura 14 - Moinho SAG em Paracatu - MG, Brasil. Fonte: kinrossworld.kinross.com, 2015

A flotação explora as diferenças de polaridade superficiais das partículas: a

superfície hidrofóbica do minério adere às bolhas de ar e flota, na forma de espuma. No caso, as partículas do ouro estão presentes nessa espuma, que é coletada formando o concentrado. Dessa forma, o ouro é separado dos minerais de ganga e o restante é enviado a bacias de Rejeitos (Figuras 15 e 16).



Figura 15 - Processo de flotação do ouro. Fonte: miningeducation.com, 2012



Figura 16 - Bacia de rejeitos em Paracatu - MG, Brasil. Fonte: Kinross.com.br, 2015

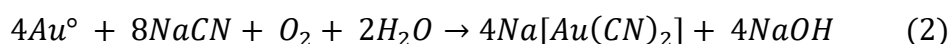
A segunda grande fase é composta por processos hidrometalúrgicos. O concentrado da flotação passa por uma remoagem para garantir que as partículas de ouro estejam com granulometria adequada ($<0,10\text{mm}$) para a cianetação. (Souza, V.P, Lins, F. A. F., 1989). O ouro, em sua forma livre, pode ser diretamente lixiviado com cianeto, enquanto que o minério de ouro refratário (associado a sulfetos minerais e material carbonáceo) deve passar por pré-tratamento.

A ustulação é um processo químico que consiste em aquecer o concentrado de flotação contendo sulfetos minerais em presença de oxigênio. Assim, libera-se o ouro metálico eliminando grande parte das espécies consumidoras de cianeto (cianídeos). Todavia, é um processo com alto custo operacional e poluidor devido aos gases

produzidos.

Uma alternativa aplicável, em níveis industriais, é a lixiviação sob pressão que consiste na utilização de autoclaves onde ocorre a oxidação dos sulfetos minerais por ação de pressão e temperatura elevadas com uso de soluções ácidas.

A dissolução do ouro presente no minério requer a combinação de um agente oxidante, como o oxigênio, com agentes complexantes específicos, convencionalmente utilizando cianeto, para estabilizar os íons auroso (Au^+) em solução. O processo de cianetação é ilustrado através da reação global:



A lixívia cianídrica é tratada com um leito composto de partículas de carvão ativado, onde o ouro é adsorvido. A fase líquida do processo de cianetação é acondicionada em reservatórios específicos visando prevenir a contaminação do solo e lençóis d'água, devido ao cianeto contido, e para recuperação ou destruição desse composto químico (Figura 17).



Figura 17 - Tanque específico para deposição de rejeitos contendo cianeto na Mineração Riacho dos Machados-MRDM. Fonte: Ivo Júnior apud <http://www.radioondanortefm.com.br>, 2015

A eluição do ouro adsorvido pelo carvão ativado é realizada com solução alcalina cianeto de sódio (NaCN) em alta temperatura, produzindo um licor rico em ouro. Esse licor é transferido para células eletrolíticas (*i.e.*, células de Zadra) onde ocorre a eletrodeposição do ouro em catodos de lã de aço. Uma vez carregados em ouro, esses catodos são enviados para fundição, obtendo-se o *bullion*, ou seja, o ouro impuro, que é, em seguida eletrorefinado, para a obtenção do ouro eletrolítico, com pureza mínima de 99,99% (*i.e.*, com título superior a 999,9/1000).

II.4 Tecnologia limpa para garimpos de ouro

Com o firmamento da Convenção de Minamata, várias iniciativas para reduzir as emissões de mercúrio a partir dos garimpos de ouro têm sido apoiadas por governos e instituições privadas de diferentes países. Assim, foi feito um levantamento da literatura que mostra algumas dessas tecnologias:

Tecnologias propostas eo/ou desenvolvidas pelo CETEM

O CETEM participou de diversos projetos na área de mineração de ouro, entre eles o Projeto Poconé em 1989 (Veiga, M.M., 1991 apud Souza, J.N. et al, 2015), o Programa de Orientação Técnica ao Pequeno Produtor de Ouro – POT em 1995 (Sampaio, J.A.;Santos,R.L.C.,2014 apud Souza, J.N. et al, 2015) e o Projeto Orientação Técnica à Reserva Garimpeira Peixoto de Azevedo em 1997 (Santos,R.L.C.,2014 apud Souza, J.N. et al, 2015), visando o desenvolvimento de tecnologias e a aplicação das mesmas em campo.

Nesses trabalhos há clara indicação da necessidade de concentração gravítica como etapa inicial em garimpos de ouro. Este processo consiste na separação do ouro e partículas mais leves (ganga mineral) por ação da força de gravidade ou por forças centrífugas. Essa operação é essencial, pois aumenta a recuperação do ouro e reduz a quantidade de mercúrio utilizada no processo de amalgamação. Existem vários tipos de concentradores entre eles: Calhas, mesas vibratórias, espirais de Humphrey e centrífugas, como ilustram as figuras abaixo (Figuras 18 a 21):



Figura 18 - Calha concentradoras. Fonte: Sampaio, J.A. ; Santos, R.L.C, 2014, p. 80.



Figura 19 – Espiral de Humphrey. Fonte: Braga. P.F.A., 2014



Figura 20 - Mesa vibratória. Fonte: Braga. P.F.A., 2014



Figura 21 - Centrífuga. Fonte: Braga. P.F.A., 2014

A escolha do concentrador gravítico deve ser adequada para a granulometria do minério de ouro a ser explorado (Figura 22) (Lins, F.A.F; Farid, L.H., 1992).

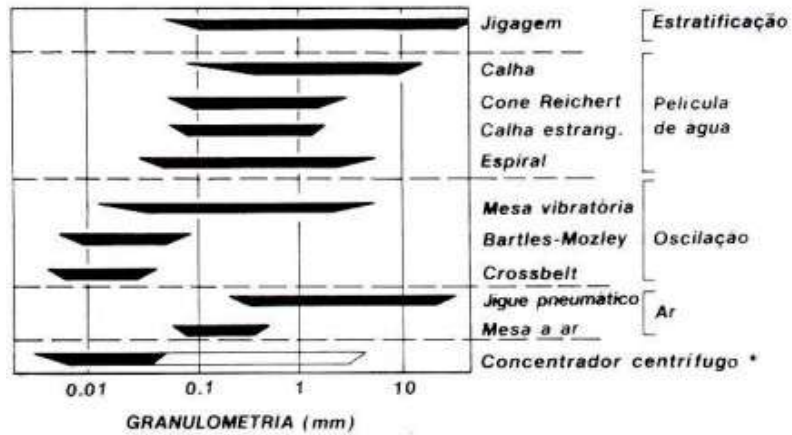


Figura 22 - Faixa operacional dos equipamentos de concentração gravítica. Fonte: Lins, F.A.F; Farid, L.H., 1992

Os processos de amalgamação e a decomposição térmica do amálgama exigem tecnologias para controle da emissão de mercúrio para a atmosfera e da exposição do garimpeiro. A proposta é substituir os circuitos abertos, atualmente em prática, por circuitos fechados (Figura 23) compostos por: amalgamação do concentrado com mercúrio elementar em tambor amalgamador (Figura 24); separação do amálgama em calha riflada; filtração com seringa; decomposição térmica do amálgama com o uso de retorta, utilizando a RETORCET (Figura 7); e, contenção de resíduos contaminados.

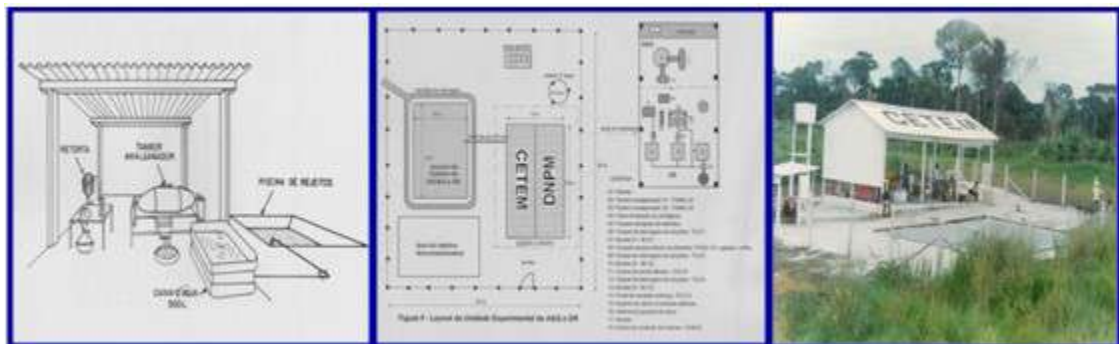


Figura 23 - Layout da unidade experimental e implantação da UE em Piririma. Fonte: Braga, P.F.A., 2014



Figura 24 - Tambor amalgamador. Fonte: Braga, P.F.A.; Araújo, R.V.V., 2007

Tecnologias desenvolvidas por outras instituições

Outras tecnologias:

a) Processamento de ouro livre de mercúrio, desenvolvido pela *Artisanal Gold Council* (AGC) co-financiada pela UNIDO-USDOS que modelaram um processo, sem a utilização de mercúrio em garimpos de ouro, composto por operações de processamento mineral. O sistema já foi instalado em países da África: Burkina Faso, Mali e Senegal.



Figura 25 - Processamento "mercury-free gold" em Burkina Faso. Fonte: AGM, 2015

b) Equipamento para a captação de mercúrio em casas compradoras de ouro, desenvolvido pela agência ambiental norte-americana (*United States Environmental Protection Agency* - EPA), em parceria com o *Argonne National Laboratory*, que

desenvolveram um sistema de captação de mercúrio destinado às casas compradoras de ouro, que possui, como principais vantagens, baixo custo de construção (US\$ 500), e com eficiência média de 80% na redução de emissão de mercúrio. Esses sistemas já foram implementados no Brasil (Amazônia) e Peru.



Figura 26 - Sistema de captação de mercúrio. Fonte: EPA,2013

c) Retortas: c.1) A retorta comunal, cujo modelo se diferencia das retortas convencionais em suas dimensões e por ter um motor que movimenta os vapores de mercúrio dentro dela. Centros mineradores no Perú a utilizam: Huanca, San Luis, Otoca Cerro Rico Base Central e outros;



Figura 27 - Retorta comunal. Fonte: geco.mineroartesanal.com, 2001

c.2) Ouro Limpo, cujo protótipo de retorta foi avaliado nos laboratórios do CETEM (Araújo&Ribeiro, 1996 *apud* Trivelato, G.C) e a eficiência média determinada na destilação de mercúrio foi de 96,8%, o que lhe conferiu aplicabilidade técnica com propósito de recuperar o ouro e minimizar a contaminação ambiental (Figura 28).



Figura 28 - Retorta Ouro Limpo. Fonte: Trivelato, G.C.

c.3) Retortas artesanais, que condensam os vapores de mercúrio elementar emitidos durante a decomposição térmica (Figuras 29 e 30).



Figura 29 - A comunidade de mineração de ouro de Kalimantan, Indonésia usando uma retorta artesanal.
Fonte: Yayasan Tambuhak Sinta apud worstpolluted.org, 2009



Figura 30 - Retorta artesanal desenvolvida por Marcelino Junior; Garimpeiro; UFBR. Fonte: Acervo de Patrícia Araújo - CETEM/RJ

Capítulo III - Metodologia

O trabalho envolveu o uso de uma retorta destinada à decomposição térmica de amálgamas de metais preciosos utilizada em garimpos de ouro no Mato Grosso (Castilhos *et al.*, 2016) e de um equipamento que realiza Análises Termogravimétricas em conjunto com Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA/DSC) das amostras de distintos amálgamas. Grande parte dos ensaios, exceto na análise térmica, utilizou-se amálgama de prata, devido a pouca quantidade de ouro disponível e também por apresentar características físico-químicas similares ao do ouro para esse propósito.

III.1 Preparo da prata metálica

A prata metálica foi obtida a partir de uma solução de nitrato. Em primeiro lugar essa solução, em contato com solução de ácido clorídrico, originou a precipitação do cloreto de prata. Esse sal de prata, após a sua separação da fase líquida, foi reduzido à prata metálica (Figura 31) pelo formol em meio alcalino, como mostra a reação 3, a seguir:

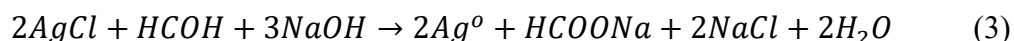




Figura 31 - Prata metálica produzida. Fonte: Autora

III.2 Proporção prata-mercúrio

Ensaio foram realizados para se definir a proporção Mercúrio-Prata que melhor se adequasse ao processo de decomposição térmica, em termos de consistência do composto intermetálico produzido. Souza, J.N., Castilhos, Z.C. ,2016 definiram a proporção de 1Ag:4Hg (Figura 33) como a condição de menor uso de mercúrio elementar possível que garantisse um amálgama com aspecto adequado para realização do ensaio. Sendo assim, manteve-se a proporção escolhida em todos os testes do presente trabalho.



Figura 32 - Amálgama com proporção 1Ag:4Hg. Fonte: Autora

III.3 Amalgamação da prata

Foram preparadas três amostras de amálgamas de prata, com 25 gramas cada, com a proporção definida anteriormente para ensaio de decomposição térmica.

III.4 Decomposição térmica do amálgama de prata

A decomposição térmica do amálgama de prata foi realizada a 400°C (Souza, J.N., Castilhos, Z.C. , 2016), 500°C e 600°C com duração de 15 a 20 minutos. Optou-se por não medir a temperatura da chama, pois não seria a temperatura real de decomposição térmica, já que haveria perdas de calor associadas ao material. Assim, o ponto de medição escolhido foi à fresta de rosqueamento da retorta. Isso porque se constatou, experimentalmente, uma menor variação de temperatura durante o tempo de ensaio nesse ponto. A temperatura foi medida com Termômetro Digital Infravermelho – Marca ICEL/Modelo TD-971 com a mira dual-laser (Figura 33).

Além disso, 200 mL de água de resfriamento foram utilizados na saída da retorta para receber o mercúrio elementar destilado.



Figura 33 - Temperatura de decomposição térmica medida com termômetro infravermelho. Fonte: Autora

III.5 Caracterização das amostras após decomposição térmica

O mercúrio destilado e a prata esponja, retida na retorta, passaram por uma digestão com ácido nítrico (Figura 34 e 35) e a solução obtida foi avolumada a 250 mL, com água deionizada, em balões volumétricos. As reações, a seguir, mostram como ocorre a digestão das duas fases (*i.e.*, mercúrio destilado e prata esponja).

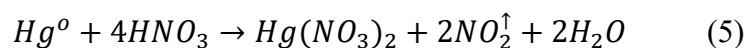
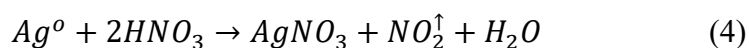




Figura 34 - Dissolução do amálgama de prata com ácido nítrico. Fonte: Autora



Figura 35 - Desprendimento de gás nitroso durante a digestão do amálgama. Fonte: Autora

Alíquotas das soluções ácidas preparadas e da água de resfriamento do frasco coletor foram enviadas para a Coordenação de Análises Minerais do CETEM (COAM) (Figura 36) para a determinação, quantitativa, dos elementos prata e mercúrio, utilizando a técnica analítica instrumental de Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).



Figura 36 - Aliquotas enviadas a COAM. Fonte: Autora

III.6 Cálculos de eficiência da retorta, arraste de prata e perdas de mercúrio para atmosfera

O cálculo da porcentagem de arraste de prata durante a decomposição térmica foi dado por:

$$\text{Arraste (\%)} = \frac{\text{massa de prata no destilado}}{\text{massa inicial de prata no amálgama}} \times 100$$

A massa de prata no destilado foi calculada por estequiometria. Os resultados analíticos apresentados em concentração volumétrica (mg/L) foram convertidos em massa pois sabe-se que as amostras do destilado foram avolumada, após a digestão, em balões volumétricos de 250mL.

Para determinar as perdas de mercúrio para atmosfera, precisou-se fazer um balanço de massa do mercúrio envolvido no sistema:

$$\text{Massa de Hg}^0 \text{ no amálgama} = \text{Massa de Hg}^0 \text{ no destilado} + \text{Massa de Hg}^0 \text{ na esponja} + \text{Massa de Hg}^0 \text{ solúvel na água} + \text{Perdas atmosféricas}$$

Todo cálculo da massa de mercúrio foi feito, também por estequiometria, nas mesmas condições anteriores, a exceção da água de resfriamento que possuía inicialmente 200 mL no frasco coletor.

Além disso, pode-se calcular a eficiência da retorta nas três temperaturas:

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{massa de Hg}^0 \text{ no destilado}}{\text{massa inicial de Hg}^0 \text{ no amálgama}} \times 100$$

III.7 Recuperação de Prata e Mercúrio em suas formas elementares

As soluções ácidas residuais, contendo íons Ag^+ e Hg^{2+} em meio nítrico, foram tratadas visando recuperar esses elementos em suas formas elementares. É importante salientar que o descarte indevido contendo mercúrio iônico é muito perigoso, visto que este está apto a formar compostos organo-mercuriais, entre eles o metilmercúrio, que é

forma mais nociva ao ser humano. Para isso, ácido clorídrico foi adicionado a essas soluções, até que não houvesse mais precipitação da prata sob a forma de cloreto de prata (sólido branco - AgCl). Este sal foi separado, por meio de filtração, e reagido com solução contendo formol (HCOH) e hidróxido de sódio (NaOH), reduzindo o sal à prata metálica, como mostrado na equação 3.

A solução remanescente continha, ainda, íons mercúrico em meio nítrico. Aqueceu-se a solução, com adição periódica de ácido clorídrico (HCl), visando eliminar o ácido nítrico presente no meio, com conseqüente desprendimento de NO₂ (fase gasosa de coloração castanha). Este processo foi executado até que não houvesse mais liberação do vapor castanho. Assim, o meio agora contendo cloreto mercúrico (HgCl₂), foi tratado, por cementação com alumínio metálico, para, assim, recuperar o mercúrio em sua forma elementar (*i.e.*, equação 6) como mostrado na Figura 37.

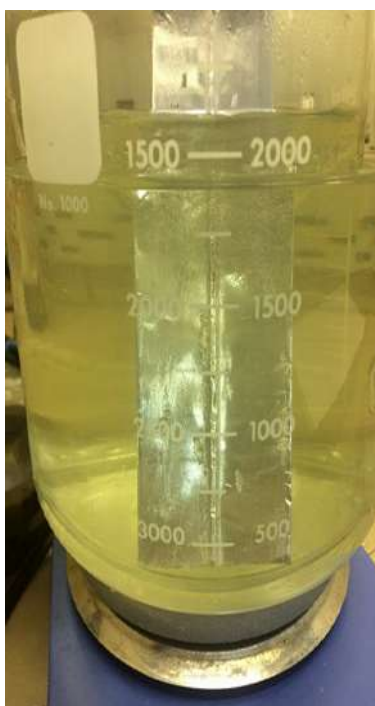
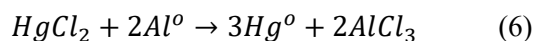


Figura 37 - Cementação do mercúrio solúvel com alumínio metálico. Fonte: Autora

III.8 Limpeza do mercúrio elementar recuperado

O mercúrio recuperado no processo anterior não possui as mesmas características desejadas para um processo de amalgamação. Isso também ocorre com mercúrio destilado no processo de decomposição térmica do amálgama. Ainda há a presença de pequenas quantidades de amálgamas remanescentes em sua superfície, visualmente perceptíveis, ofuscando o brilho característico do mercúrio elementar. Portanto, o mesmo deve passar por uma limpeza com solução diluída 50% v/v de ácido

nítrico para dissolução desses amálgamas superficiais. É importante que essa diluição seja feita corretamente, pois a adição do ácido em concentrações mais altas pode acelerar a dissolução do mercúrio elementar extra ao dissolvido a partir dos amálgamas.

III.9 Monitoramento de mercúrio na atmosfera durante a decomposição térmica de amálgamas

Utilizou-se o equipamento *Atomic Absorption Mercury Spectrometer with Zeeman Background Correction* – Marca Lumex (Figura 38) para o monitoramento de mercúrio na atmosfera. O aparelho afere concentrações atmosféricas (*i.e.*, até mesmo na faixa do ng.m^{-3}) a cada segundo exibindo um valor médio após dez medidas. Foram realizadas determinações de mercúrio gasoso no laboratório (*i.e.*, nível *background*), com equipamento posicionado próximo ao ensaio (Figura 39), durante a decomposição térmica do amálgama (400°C) e, também, durante a análise TGA/DTA do amálgama de ouro.



Figura 38 - Equipamento LUMEX. Fonte: <http://www.speciation.net>, 2010



Figura 39 - Posicionamento do LUMEX durante a decomposição térmica do amálgama de prata a 400°C . Fonte: Autora

III.10 Rota alternativa para recuperação de preciosos em amálgamas com uso de ácido nítrico

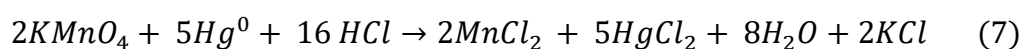
Ácido nítrico P.A. foi utilizado como agente oxidante na dissolução do amálgama de prata, como mostrado nas equações 3 e 4, supramencionadas.

Os nitratos mercúrico e de prata em solução passaram pelo processo de recuperação (item III.7) na obtenção de suas formas elementares para a quantificação e cálculo das perdas.

III.11 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

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

Três amálgamas foram produzidos, nas mesmas proporções definidas anteriormente, e analisados. São elas: Amálgama de Prata, Amálgama de ouro e Amálgama de Ouro, Prata e Cobre. Houve a preocupação com as emanações de mercúrio provenientes das decomposições térmicas dos referidos materiais, ocorridas dentro do equipamento, mesmo que em pequenas proporções. Por isso, optou-se por conectar a saída de gás do equipamento a um recipiente contendo solução de permanganato de potássio em meio ácido, por meio de uma mangueira. O vapor de mercúrio, que possa eventualmente ser liberado, entra em contato com a solução lilás de $KMnO_4$ que se descora, devido à redução do Mn^{7+} a Mn^{2+} , que é incolor, como mostra a seguinte reação:



A Figura 40 mostra uma foto do equipamento utilizado nessa análise instrumental.



Figura 40 - Equipamento TG/DSC conectado à solução de permanganato de potássio. Fonte: Autora

Por questões de disponibilidade, o equipamento LUMEX monitorou o laboratório apenas durante a decomposição térmica do amálgama de ouro, sob mesmos moldes do item III.9, até a temperatura de 600°C.

III.12 Análise Quantitativa de mercúrio e ouro de solos de garimpos do Brasil.

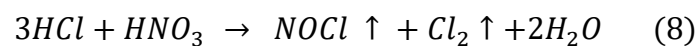
Amostras do solo de quatro garimpos do Brasil (Figura 41) foram coletadas e enviadas pela COOGAVEP (Cooperativa de Garimpeiros do Estado do Pará) ao CETEM com objetivo de quantificar as perdas de mercúrio e de metais preciosos na decomposição térmica de amálgamas em elevadas temperaturas. Para isso, a amostragem foi realizada ao redor de onde se pratica a decomposição térmica do amálgama de ouro nos moldes tradicionais, isto é, a céu aberto.



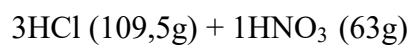
Figura 41 - Amostra de solo referente ao Garimpo de ouro 4. Fonte: Autora

III.12.1 Preparo da água régia

A reação que representa o preparo desse reagente pode ser vista a seguir:



Observando a reação, nota-se que a proporção, em massa, dos reagentes é 3HCl:1HNO₃. Entretanto, tais ácidos são manuseados em suas formas líquidas com suas respectivas concentrações, em porcentagem peso/peso, e peso específico (*i.e.*, em g.cm⁻³). Da reação 8, tem-se que esses ácidos reagem segundo as seguintes massas:



A solução de ácido clorídrico possui concentração de 36% p/p e peso específico de 1,19 g.cm⁻³. O ácido nítrico possui concentração de 66% p/p e peso específico de 1,4 g.cm⁻³. Dessa forma é possível calcular os respectivos volumes correspondentes às massas acima:

HCl → 109,5g

$$36\% \text{ p/p} \times 1,19 \text{ g.cm}^{-3} \rightarrow 36 \times 1,19 \left(\frac{p}{p} \times \frac{p}{v} = \frac{p}{v} \right) = 42,84\%(\text{p/v}), \text{ ou seja:}$$

42,84g → 100ml

109,5g → 255,60ml

$\text{HNO}_3 \rightarrow 63\text{g}$

$66\% \text{ p/p} \times 1,40 \text{ g.cm}^{-3} \rightarrow 66 \times 1,40 \left(\frac{\text{p}}{\text{p}} \times \frac{\text{p}}{\text{v}} = \frac{\text{p}}{\text{v}} \right) = 92,40\%(\text{p/v})$, ou seja:

$92,40\text{g} \rightarrow 100 \text{ mL}$

$63\text{g} \rightarrow \underline{68,18 \text{ mL}}$

Dividindo-se o volume de ácido clorídrico pelo volume de ácido nítrico tem-se uma razão de 3,75. Portanto, a proporção dos ácidos clorídrico e nítrico que melhor se adequa aos requisitos para que a reação de geração de cloreto de nitrozila ocorra de forma eficiente é de 4:1.

III.12.2 Caracterização das amostras

Amostras de 5 gramas, representativas dos solos enviados ao CETEM, foram digeridas com água régia à quente, durante 30 minutos, para garantir que todo ouro e mercúrio fossem dissolvidos. O resíduo de solo e a solução contendo os íons Au^{3+} e Hg^{2+} foram separados utilizando filtro Millipore® 22 μm . Cada solução foi avolumada a 250mL com água deionizada e alíquotas foram enviadas à COAM para análise química via Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

III.12.3 Cálculos dos teores de ouro e mercúrio nas amostras

Os resultados dados em concentrações volumétricas foram convertidos, por estequiometria, em massa de ouro e mercúrio, pois sabe-se que as amostras foram avolumadas, após a digestão, em balões volumétricos de 250mL. A massa calculada dos analitos são referentes a 5 gramas de amostra. Assim, por proporção, chega-se ao teor de ouro e mercúrio por quilo de amostra (em mg.kg^{-1}).

Capítulo IV – Resultados e Discussões

IV.1 Produção dos amálgamas

- Amálgama de prata

As massas de reagentes utilizadas na decomposição térmica e análise TG/DSC podem ser vistos na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Massas de reagentes utilizadas nos ensaios.

Temperatura (°C)	Prata (g)	Mercúrio (g)
400	5,020	20,015

500	5,006	20,131
600	5,005	20,044
TG/DSC	0,1088	0,4321

- Amálgama de Ouro

Produziu-se um amálgama de ouro para a realização da análise TG/DSC, composto de 0,0826g de ouro e 0,339g de mercúrio.

- Amálgama de Prata, Cobre e ouro

Produziu-se um amálgama de prata, cobre e ouro para análise TG/DSC, composto de 0,0103g de prata, 0,0859g de ouro, 0,0056 de cobre e 0,4011g de mercúrio.

IV.2 Ponto de medição de temperatura na retorta

A medição da temperatura de decomposição térmica de cada ensaio variou em uma faixa de até 30°C abaixo e acima da temperatura esperada. Isso ocorreu devido à instabilidade causada pelo fluxo de ar deslocado pela chama. Para garantir uma queima homogênea, controlou-se a chama no bico de Bunsen para manter a temperatura no ponto de medição o mais estável possível.

IV.3 Arraste de prata

O resultado da análise química quantitativa (tabela 2) detectou arrastes expressivos de prata, com a saída do mercúrio, quando se utilizam temperaturas de 400°C e 500 °C. É importante ressaltar que o arraste quadruplicou com uma variação de 100°C. Isso mostra que a idéia de aquecer o amálgama em altas temperaturas, no afã de recuperar mais metal precioso em um intervalo curto de tempo, não é eficiente. Por outro lado, ao utilizar a temperatura de 600°C esse arraste não foi tão substancial, fato que causou estranheza. Uma das hipóteses levantadas, é que houve sinterização da prata contida, juntamente com o amálgama remanescente. A decomposição térmica gradual do composto intermetálico se distancia da prática usual realizada em garimpos. A chama incidindo diretamente sobre o amálgama faz com que essa decomposição do amálgama ocorra de forma enérgica acarretando a liberação de vapores de mercúrio elementar com conseqüente arraste expressivo de metais preciosos.

Tabela 2 - Dados do arraste de prata durante a decomposição térmica

Temperatura	Concentração (mg/L)	Massa de Prata (g)	Arraste (%)
-------------	---------------------	--------------------	-------------

(°C)			
400	20,5	0,0051	0,10
500	88,7	0,022	0,44
600	<0,001	-	-

IV.4 Emissão de mercúrio durante a decomposição térmica na retorta

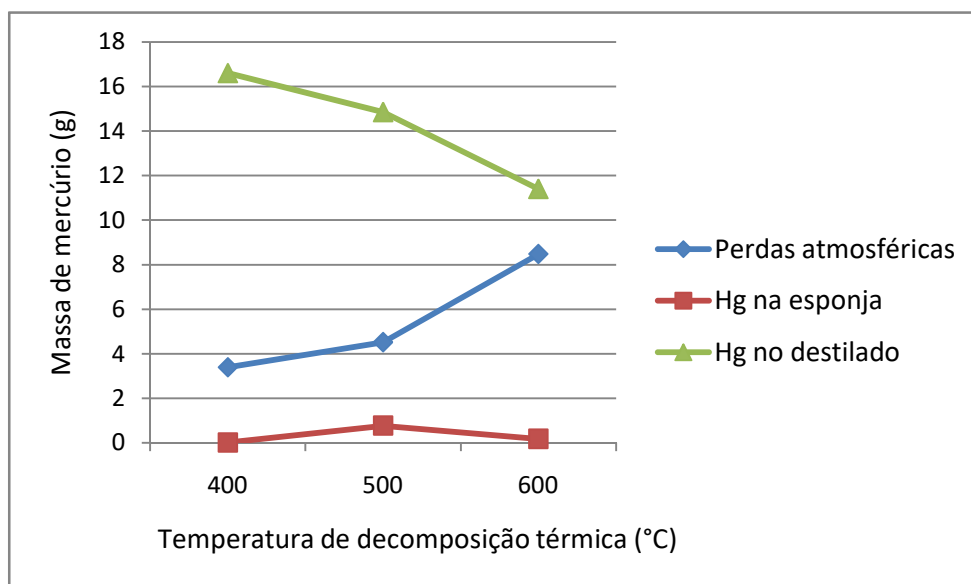
IV.4.1 Análises químicas

Tabela 3 - Massa de mercúrio nas três fases e perda atmosférica

Temperatura (°C)	Hg na esponja (mg/L)	Massa (g)	Hg no destilado (mg/L)	Massa (g)	Hg na água (mg/L)	Massa (g)	Perda de mercúrio para atmosfera	
							(g)	(%)
400	58,1	0,015	66400	16,60	32,9	0,0066	3,39	16,9
500	3068	0,77	59402	14,85	<0,01	-	4,51	22,4
600	694	0,17	45600	11,40	0,36	0,00009	8,47	42,3

Exportando os dados para um gráfico Massa de mercúrio (g) vs. Temperatura (°C) (Gráfico 1), verifica-se que a perda de mercúrio para atmosfera é mais expressiva com aumento da temperatura do processo de decomposição térmica. No caso, 2,5 vezes a mais com o aumento de 200°C. A curva referente ao mercúrio no destilado corrobora o resultado anterior: há diminuição de sua massa com aumento da temperatura.

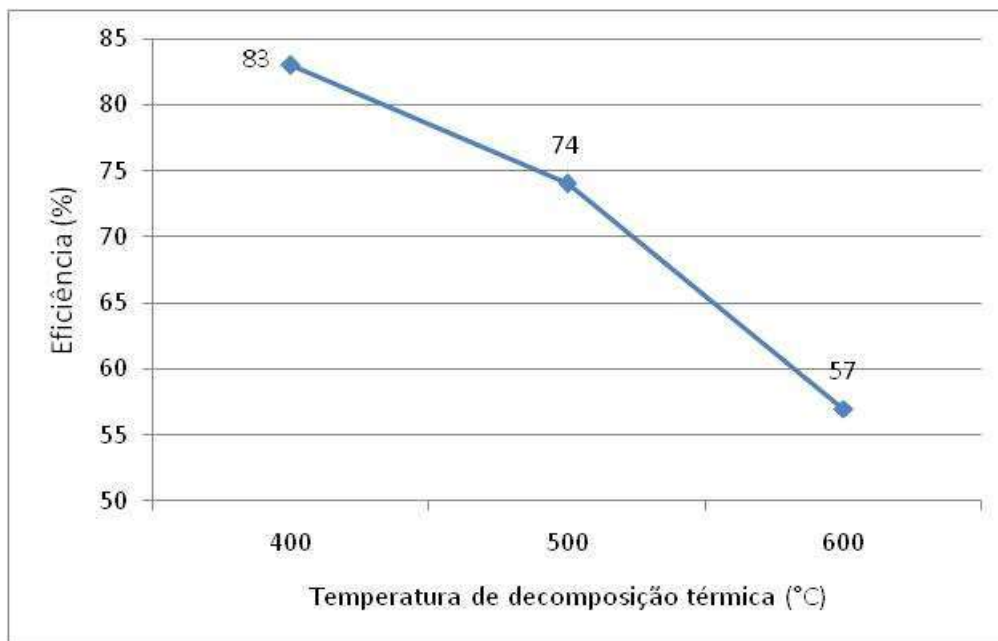
Gráfico 1 - Massa de mercúrio (g) x Temperatura (°C)



IV.4.2 Eficiência da retorta

Verifica-se que a eficiência da retorta também caiu em torno de 30% com elevação de 200°C, resultado que confirma a emissão de mercúrio elementar para a atmosfera, contaminando o operador e o meio ambiente. Além de perder um reagente de custo significativo no processo (~R\$1000,00/kg). (COOGAVEP/Pará)

Gráfico 2 - Eficiência da Retorta (%) x Temperatura (°C)



IV.4.3 Monitoramento das emissões de mercúrio na decomposição térmica de

amalgama de prata a 400°C com LUMEX

A Tabela 4 mostra as medidas, em tempo real, das concentrações de mercúrio em cada etapa do processo de decomposição térmica. Nota-se que a abertura do frasco, sem exaustão, resultou em um aumento de quase 7 vezes os níveis de mercúrio local. O valor de 228,4 ng.m⁻³ está próximo à concentração máxima recomendada para exposição ambiental de acordo com a U.S. EPA (300 ng.m⁻³) e a perspectiva é que esta concentração aumente, consideravelmente, com a manipulação do mercúrio. Portanto, a partir desse momento, liga-se a capela, e esses teores reduzem em três vezes.

A decomposição térmica se inicia com *background* na faixa de 6.000 ng.m⁻³ e chega, em média, à concentração de 16.000 ng.m⁻³ durante a condensação do mercúrio elementar. Os níveis máximos ocorreram na finalização do processo, no resfriamento e abertura da retorta, na faixa de 26.000 ng.m⁻³. Apesar das concentrações estarem abaixo de 40.000 ng.m⁻³ (Norma Regulamentadora Ocupacional NR-15 – BRASIL), esses teores podem chegar a 78.000 ng.m⁻³ (*i.e.*, 26000 x 3) sem exaustão, e, ao mesmo tempo, está 26 vezes/78 vezes acima da concentração recomendada para exposição pública anual da Organização Mundial da Saúde (1000 ng.m⁻³), com e sem exaustão, respectivamente. É importante ressaltar que o experimento foi feito sob condições controladas, diferente das práticas ocorridas em campo.

Além disso, as condições de trabalho nos garimpos não permitem separar áreas de exposição ocupacional de áreas de exposição ambiental, pois são áreas contíguas e/ou intercaladas que, em muitos casos, há uso indiscriminado de mercúrio, queimas com chamas de até 1000°C (GLP + O₂) e a céu aberto, resultando em emissões de vapores diretamente nos manipuladores.

Tabela 4 - Teores de Mercúrio gasoso na atmosfera medida durante a decomposição térmica com retorta a 400°C
(Souza, J.N., Castilhos, Z.C., 2016)

Processo	Evento	Tempo (min.)	Hg na atmosfera (ng/m ³)				
			Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Mediana
Preparo do ensaio (sem exaustão)	Nível Base de mercúrio no laboratório	24	28	2,26	27	31	29
	Capela com frasco de mercúrio fechado	10	34,46	8,03	18	49	35
	Abertura de frasco de mercúrio	ND	228,4	136,03	72	405	206
Amalgamação (com exaustão)	Durante a preparação do amálgama	11	83,5	69,38	30	227	48,5
Decomposição Térmica (com exaustão)		15/20					
	Início	ND	5999,33	2808,80	3296	8892	5810
	Início da condensação de mercúrio na forma elementar	ND	12310	-	-	-	-
	No curso da condensação de mercúrio na água	ND	15807,60	5177,60	11230	22550	14725
Finalização do ensaio (com exaustão)	Resfriamento da retorta	ND	13235,84	8067,25	3684	26320	11010
	Abertura da retorta	ND	16418,5	6556,71	5551	23800	18080
	Manuseio da esponja	ND	3947,06	1923,95	2552	10590	3543

IV.5 Recuperação de preciosos a partir de amálgamas com uso de ácido nítrico.

Nota-se que a recuperação do metal precioso e de mercúrio são superiores quando comparados ao processo convencional de decomposição térmica, como

mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 - Recuperação de prata e mercúrio via dissolução do amálgama com ácido nítrico.

Elemento	Amálgama de Prata	Recuperação		Perda
Mercúrio	8,086g	7,79g	96,34%	3,66%
Prata	2,001g	1,98g	98,96%	1,04%

Elevado nível de recuperação pode ser alcançado na dissolução de amálgamas de ouro, que é um método extremamente rápido, pois o ácido dissolve apenas o mercúrio, prata e os metais de base, mas não o ouro, deixando-o no fundo do recipiente em seu estado sólido. Porém, essa rota pode se tornar muito nociva ao meio ambiente se praticada sem os devidos cuidados, tanto no manuseio do ácido nítrico em si, quanto no tratamento da solução contendo mercúrio iônico.

IV.6 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Analisando as curvas TG/DSC das figuras 42, 43 e 44 nota-se a presença de dois grandes eventos. O primeiro evento, endotérmico, seria, possivelmente, referente à saída do excesso de mercúrio elementar presente no amálgama. Esse evento se estende até a faixa dos 300°C a 400°C, nos três amálgamas. A partir desta temperatura inicia-se a decomposição térmica do amálgama propriamente dita, conforme mostra a perda de massa na curva TG, até se obter uma esponja metálica praticamente constante ao final do experimento.

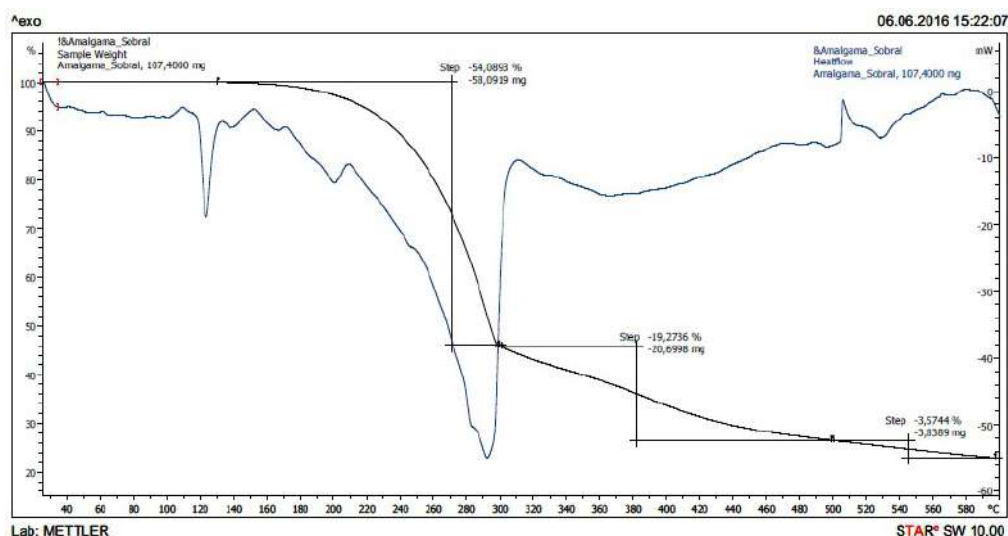


Figura 42- Curvas de TGA/DSC do amálgama de prata. Fonte: Autora

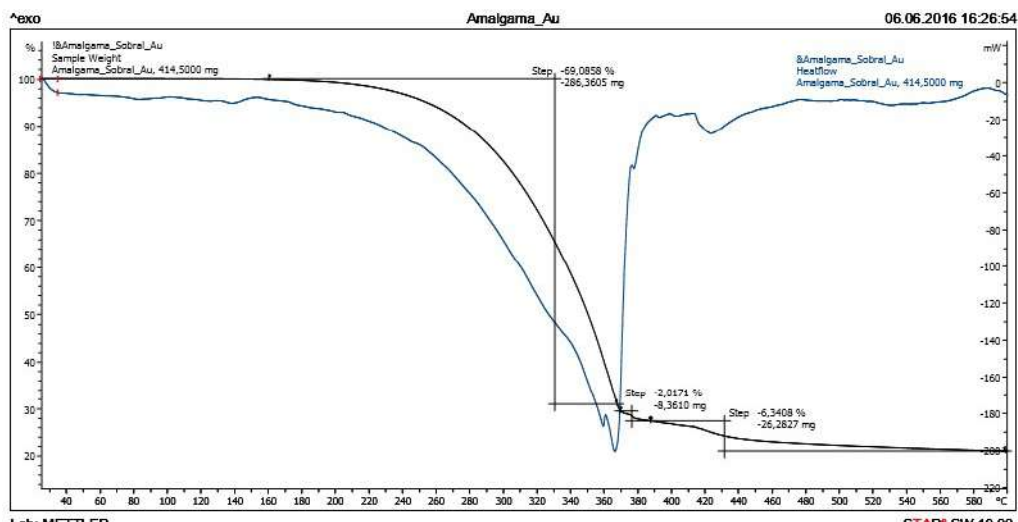


Figura 43 - Curvas de TGA/DSC do amálgama de ouro. Fonte: Autora

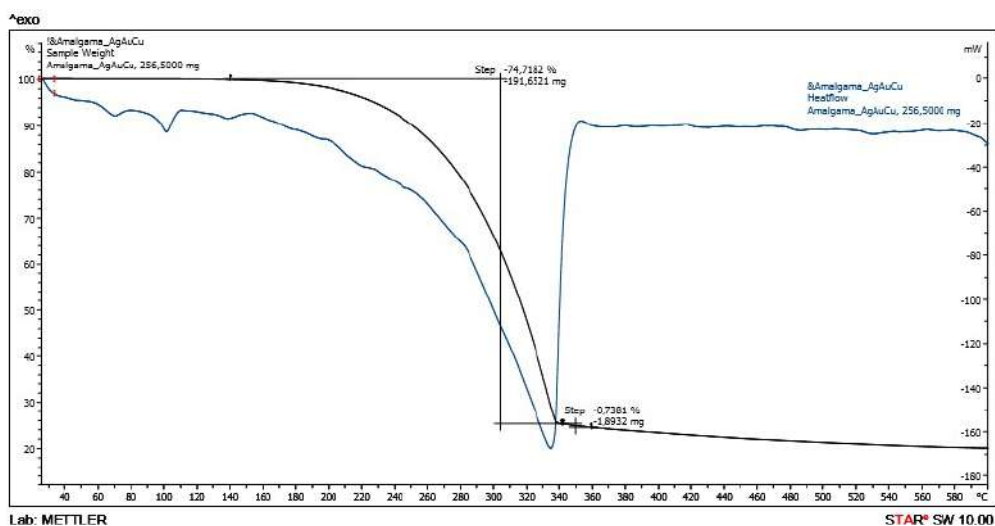


Figura 44 - Curvas de TGA/DSC do amálgama de ouro, prata e cobre. Fonte: Autora

O sólido residual retido no cadinho do equipamento TG/DSC foi pesado, nos três casos, e, em seguida, estimou-se as porcentagens e as massas de metal precioso e mercúrio da esponja. Para isso, considerou-se que não houve perdas de metal de interesse durante o processo. Portanto todo metal está presente nesse composto. (Tabela 6)

Tabela 6 – Amálgamas após análise TGA/DSC

Amálgama de Prata					
Amostra inserida	Massa (g)	Porcentagem (%)	Esponja	Massa (g)	Porcentagem (%)
	0,1074	100		0,0244	100
Hg	0,0857	79,9		0,0028	11,5

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

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

IV.7 Monitoramento das emissões de mercúrio na análise TG/DSC de amálgama de ouro com LUMEX

As concentrações de mercúrio emitidas durante a análises TG/DSC do amálgama de ouro foram medidas em tempo real e são apresentadas na tabela 7:

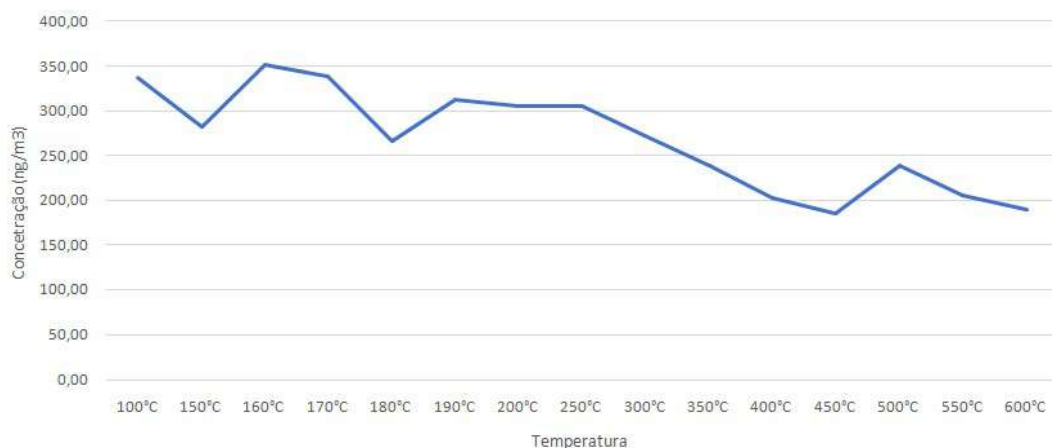
Tabela 7 - Mercúrio na atmosfera (ng/m³) durante análise TGA/DSC do amálgama de ouro

Mercúrio (ng/m ³)	Média	Mediana	DP	Máx.	Mín.
<100°C	337,8	332,5	29,6	417	307
150°C	284	287	26,63	309	256
160°C	352,7	365	25,81	370	323
170°C	339,3	346	41,4	377	295
180°C	268,3	253	27,43	300	252

190°C	313,7	285	58,53	381	275
200°C	306	298	44,54	354	266
250°C	306	309	38,59	343	266
300°C	274	270	68,09	344	208
350°C	239,7	244	33,71	271	204
400°C	204	183	45,31	256	173
450°C	187	208	45,31	218	135
500°C	239,7	209	80,51	331	179
550°C	206,7	206	51	258	156
600°C	191,3	204	31,01	214	156

Exportando os dados para um gráfico de concentração (ng/m^3) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (Gráfico 3), percebe-se que a concentração começa a decair na faixa dos 300°C , temperatura estimada de saída de mercúrio propriamente do amálgama. As concentrações anteriores a esse evento são relacionadas ao mercúrio em excesso presente no composto intermetálico.

Gráfico 3 - Concentração de mercúrio (ng/m^3) x temperatura ($^{\circ}\text{C}$)



IV.8 Determinação de teores de mercúrio e ouro presentes nos solos de garimpos do Brasil

As análises químicas das quatro amostras de solos determinaram os teores de ouro e mercúrio em mg.kg^{-1} , que são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Teores de Au e Hg nos solos de Garimpos

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

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

Capítulo V – Conclusão

Levando-se em conta os resultados experimentais obtidos, durante a decomposição térmica do amálgama de prata, a retorta emite, continuamente, vapores tóxicos de mercúrio para o ambiente, mesmo em condições controladas de laboratório. As emissões de mercúrio durante a decomposição térmica dos amálgamas em retorta se agravaram com aumento da temperatura, tornando-a menos eficiente. Assim, a análise TG/DSC mostrou que a faixa de temperatura ideal para decomposição térmica dos amálgamas de prata, ouro e da liga Au:Ag:Cu é de 300 a 400°C.

A rota alternativa com uso de ácido nítrico mostrou ser muito eficiente (>98%), mas requer cuidados quanto a sua manipulação e descarte de rejeitos.

Comprovou-se, também, que há perdas de metal precioso por arraste durante a decomposição térmica e se agravam com o aumento da temperatura, com exceção da maior temperatura medida (600°C) por ter ocorrido uma possível sinterização. Altos teores de ouro, de até 15 mg.kg⁻¹, foram encontrados em solos de garimpos do Brasil, onde essa decomposição térmica é praticada, que corroboram os resultados encontrados em laboratório para o arraste.

Referências Bibliográficas

AGC – ARTISANAL GOLD COUNCIL. **Artisanal Gold Council Project Update – Burkina Faso**. Disponível em:

<<https://docs.google.com/a/artisanalgold.org/viewer?a=v&pid=sites&srcid=YXJ0aXNhbmFsZ29sZC5vcmd8YWdjMXxneDo0Y2RhZDkxN2M4MDEyZjQw>>. Acesso em 24 nov. 17

ARAÚJO, P.C. **Avaliação dos Teores de Mercúrio na Atmosfera em Áreas de Mineração Artesanal ou de Pequena Escala de Ouro no Brasil e Riscos à Saúde Humana**. 2017. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Práticas em Desenvolvimento Sustentável, Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2017.

ASHLEY, T. **Basic Small Scale Mining. Mining and Prospecting Equipment and Services P/L**. Zimbabwe. 2009.

BRAGA, P.F.A. **Boas práticas na pequena mineração de ouro**. Palestra em evento. FEIRA INTERNACIONAL DO OIAPOQUE - Oiapoque, AP, 2014.

BRAGA, P.F.A.; ARAÚJO, R.V.V. Ensaio de amalgamação em tambor rotativo. In: SAMPAIO, J.A.; FRANCA, S.C.A.; BRAGA, P.F.A. **Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007a. p.361-371.

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

BRASIL. Lei nº 7805, de 18 de Julho de 1989. Altera o Decreto-Lei nº 227, de 28 de fevereiro de 1967, cria o regime de permissão de lavra garimpeira, extingue o regime de matrícula, e dá outras providências. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF

CASTILHOS, Z.C. **A convenção de Minamata sobre mercúrio e implicações para os garimpos de ouro**. Palestra. CETEM, 2014.

CASTILHOS, Z.C.(Coord.) et al. **Prospective study of artisanal and small scale gold mining in Brazil**. Final Report. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2016. (RRT00090016) EPA, **Reducing Mercury Pollution from Artisanal and Small-Scale Gold Mining**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/international-cooperation/reducing-mercury-pollution-artisanal-and-small-scale-gold-mining>>. Acesso em: 24 nov. 17.

COSTA, L. **Homens de ouro: o métier de garimpeiro e os garimpos em Minas Gerais**. UNICAMP, 2007.

DUTCHAK, S., FEDYUNIN, M., GUSEV, A., ILYIN, I., MALANICHEV, A., MANTSEVA, E., RESNYANSKY, Y. SHATALOV, V., STRUKOV, B., TRAVNIKOV, O., VARYGINA, M., VULYKH, N., ZELENKO, A. **Assessment of long-range transport of Hg, PCBs and γ -HCH to the Russian North**, pp.19.

GECO, Retorta comunal. Disponível em: <<http://geco.mineroartesanal.com/tiki-index.php?page=Retorta+comunal>>. Acesso em: 23 nov. 17.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Mercúrio Metálico. 2016 Disponível em:<<http://www.ibama.gov.br/mercurio-metalico/sobre-o-mercurio-metalico>>. Acesso em: 24 nov. 17

JONES, R.S. & FLEISCHER, M. **Gold in minerals and the composition of native gold**: U.S. Geol. Survey Circ. 612, 17 p., 58 references, 1969

JUNG, G., HEDGECOCK, I. M., AND PIRRONE, N.: **ECHMERIT V1.0 – a new global fully coupled mercury-chemistry and transport model**, Geosci. Model Dev., 2, 175-195, <https://doi.org/10.5194/gmd-2-175-2009>, 2009.

LINS, F.A.F; FARID, L.H. Concentração gravítica. In: LINS, F. A. F. **Aspectos diversos da garimpagem de ouro**.1ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1992.97p.

MALLAS, J. & BENETICTO, N. 1986. **Mercury and gold mining in the Brazilian Amazon**. Ambio 15:24-249.

Minamata Convention on Mercury. Disponível em:<<http://www.mercuryconvention.org>>. Acesso em: 23 nov. 17

MERTIE JR, J.B. **Economic Geology of the Platinum Metals**. UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE, Washington, 1969. Disponível EM: <<https://pubs.usgs.gov/pp/0630/report.pdf>>. Acesso em: 24 nov 17.

MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Diagnóstico Preliminar sobre Mercúrio no Brasil – Ministério do Meio Ambiente**, Brasília, 2013.

SAMPAIO, J.A.;SANTOS, R.L.C. Orientação técnica ao pequeno minerador de ouro: amalgamação/queima de mercúrio e descontaminação de rejeitos. In: BRANQUINHO, C.L. **Cetem 35 anos - Criatividade e Inovação**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. p.77-83.

SCHROEDER, W.H.; MUNTHE, J. **ATMOSPHERIC MERCURY-AN OVERVIEW**. Atmospheric Environment Vol. 32. No. 5, 1998

SOUZA, J. N., CASTILHOS, Z. C. **Avaliação das perdas de mercúrio durante a decomposição térmica de amálgama de prata com uso de retorta**. In: Jornada de Iniciação Científica, 24. Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016. 5p.

SOUZA, J.N.; CASTILHOS, Z.C.; ARAÚJO, P.C. **Tecnologias limpas para certificação de garimpos de ouro.** In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 23., Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015.

SOUZA, V.P.; LINS, F. A. F. **Recuperação do ouro por amalgamação e cianetação: Problemas ambientais e possíveis alternativas.** 1ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1989.

TRIVELATO G,C. **Avaliação da eficácia da Retorta Ourolimpo® no controle da exposição ocupacional a vapores de mercúrio na recuperação de mercúrio metálico em amálgamas e resíduos.** Disponível em: <www.segurancaetrabalho.com.br/download/mercurio-retorta.doc> Acesso em: 23 nov. 17

TYAGI, P. **Foundation Course for JEE – Chemistry (Class 10).** 1st ed. New Delhi: McGraw Hill Education, p.3.10., 2015. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Foundation_Course_for_JEE_Chemistry_Clas.html?id=GbpyCgAAQBAJ&redir_esc=y>. Acesso em: 23 nov. 17

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM. **Global Atmospheric Mercury Assessment. Sources, Emissions, Releases, and Environmental Transport** / UNEP Division of Technology, Industry and Economics (DTIE), Chemicals Branch. Geneva, Switzerland, 2013.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM. **Mercury fate and transport in the global atmosphere: measurements, models and policy implications report.** 2008. Disponível em: <<http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/11368>>. Acesso em: 04 jan. 18

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM. **Minamata Convention on Mercury. TEXT AND ANNEXES.** Disponível em: <http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_English.pdf>. Acesso em: 03 jan. 18

VEIGA, M.M. **Reducing/ Replacing Hg in ASG Operations.** In: 8th CASM – Community and Small-Scale Mining Annual Conference, 2008, Brasília: 2013. Disponível em: <<https://www.slideshare.net/EPetrilli/veiga-replacing-hg-in-asm-operations-presentation>>. Acesso em: 22 nov. 17

VEIGA, M.M. **Retorts: Many options and many barriers.** 2005. Disponível em: <<http://www.unites.uqam.ca/gmf/intranet/gmp/files/doc/retorts/Retorts.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 17