



## ESTUDO DE EXTRAÇÕES SUCESSIVAS E AVALIAÇÃO DE RISCO DOS RESÍDUOS DE FLOTAÇÃO E DE CIANETAÇÃO DA MINERAÇÃO DE OURO

ANJOS, N.O.A.<sup>1,2</sup>, CASTRO, D.C.<sup>1</sup>, TEIXEIRA, A.M.S.<sup>3</sup>, PONTES, F.V.M.<sup>1</sup>, CASTILHOS, Z.C.<sup>2</sup>,  
SILVA, F.A.N.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Química. e-mail: fnogueira@iq.ufrj.br;  
onathalia43@gmail.com

<sup>2</sup>Centro de Tecnologia Mineral/CETEM-MCTI.

<sup>3</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Campus Duque de Caxias.

### RESUMO

Um dos grandes malefícios da mineração é a produção de resíduos tóxicos provenientes de suas etapas. A cada dia há um aumento desses resíduos no solo e nos efluentes próximos de barragem. Estudos que possam contribuir para a conscientização dos riscos que esses materiais podem oferecer são importantes para uma boa gestão do material e prevenção de possíveis impactos caso ocorra a sua disposição no meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da liberação de elementos potencialmente tóxicos presentes em resíduos oriundos da mineração de ouro, por meio de extratores presentes no meio ambiente. Assim, ensaios de extrações sucessivas das amostras dos resíduos de flotação (RF) e de cianetação (RC) foram realizados, tendo como reagentes extratores a água destilada e uma solução de ácido cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os elementos quantificados foram As, Pb, Cr, Zn, Cd, Se e Cu para ambos os extratores.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mineração, Ouro, Resíduos, Flotação, Cianetação, Avaliação de Risco.

### ABSTRACT

One of the major harms of mining is the production of toxic tailings from its stages. Gradually there is an increase in the pollution from these tailings in the soil and to the effluent near the dam. Studies that may contribute to the awareness of these materials are important for a good management of the material and prevention of possible impacts if it occurs to the disposal of the material in the environment. This work aimed to evaluate the release of potentially toxic elements by means of natural extractors present in the environment. Thus, sequential extraction tests of flotation (RF) and cyanidation (RC) samples were performed, with extractive reagents being distilled water and a solution of citric acid 0,1 mol L<sup>-1</sup>. The elements quantified for the samples were, As; Pb; Cr; Zn; CD; Se; Cu for both extractors.

**KEYWORDS:** Mining, Gold, Waste, Flotation, Cyanidation, Risk Assessment.

### 1. INTRODUÇÃO

A poluição do solo e de sistemas aquáticos por elementos com potencial de toxicidade elevado é um fator que afeta a qualidade do meio ambiente e constitui risco iminente de intoxicação ao homem. Nos últimos anos, foram realizadas inúmeras pesquisas com a finalidade de avaliar os possíveis impactos ambientais relacionados ao aumento da concentração desses elementos na natureza (Muniz e Oliveira-Filho, 2006).

No Brasil, a mineração de níquel, de ouro, de ferro, de chumbo e de outros metais de interesse comercial, têm contribuído para a elevada produção de resíduos que se constituem como uma das principais formas de contaminação do solo e da água (Muniz e Oliveira-Filho, 2006). O aumento nas concentrações desses metais próximos a zonas de mineração pode estar relacionado com processos químicos e biológicos que controlam a solubilidade, a disponibilidade biológica e a mobilidade de metais existentes nesses resíduos (Guilherme et al., 2005). O minério de ouro, comumente explorado por mineradoras, é característico por conter ouro associado a minerais sulfetados, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{AsFeS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfarelita ( $\text{ZnS}$ ), entre outros, os quais possuem metais em sua composição que oferecem risco para o meio ambiente quando se tornam disponíveis. A disponibilidade desses metais é facilitada por processos de beneficiamento que envolve etapas física, físico-química e química, visando à extração do ouro.

Dentre as etapas, têm-se o processo de flotação, que corresponde a uma operação de separação de partículas sólidas, na qual são exploradas propriedades como a diferença de densidade e de hidrofobicidade (natural ou induzida) entre o ouro, os minerais a ele associados e os minerais de ganga (Peres et al., 2002). Posteriormente, tem-se o processo de cianetação, onde a combinação de reagente oxidante, como o oxigênio e complexantes ( $\text{KCN}$  e/ou  $\text{NaCN}$ ) são capazes de estabilizar os íons de ouro em solução. Após a complexação dos metais presentes, essa solução segue para a etapa de adsorção em carvão ativado, onde o complexo  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , é adsorvido, seletivamente no carvão deixando, em solução, os demais cianocomplexos metálicos (Trindade e Barbosa Filho, 2002).

Os resíduos oriundos desses processos são dispostos em barragens se tornam um dos impasses enfrentados pelas mineradoras, por possuírem uma significativa quantidade de elementos potencialmente tóxicos, com destaque para o chumbo e o arsênio, que possuem elevada toxicidade mesmo em pequena quantidade disponível (Goyer, 1996). A má disposição desse material e um projeto falho de contenções de barragens são capazes de ocasionar desastres ambientais. Com o tempo, a ação de intempéries pode lixiviar os elementos químicos presentes no resíduo, aumentando as suas concentrações no meio ambiente a níveis prejudiciais aos organismos, provocando um desequilíbrio no ecossistema da região (Trindade e Barbosa Filho, 2002; Ferreira, 2017).

Diante do exposto, este projeto de pesquisa teve como intuito a caracterização e a avaliação de liberação de elementos potencialmente tóxicos contidos nos resíduos dos processos de flotação e de cianetação da mineração de ouro.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos adotados neste estudo de extrações sucessivas tiveram por objetivo simular a ação de intempéries sobre o material estudado segundo a metodologia descrita em Teixeira (2015). Desse modo, as lixiviações foram realizadas nos resíduos oriundos das barragens de mineração do ouro, não havendo a mistura de resíduo com o solo. Os resultados foram analisados e discutidos com base na norma ABNT NBR 10004:2004, a qual informa sobre os limites máximos de metais potencialmente tóxicos contidos no extrato obtido após os ensaios de lixiviação.

Primeiramente, 5,00 g de amostra dos resíduos foram pesados e transferidos para erlenmeyers de 250 mL com 50,0 mL de extrator, que nesse estudo foram a água destilada e

o ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em sequência, esse sistema foi submetido a um tempo de agitação (Tabela 1) numa mesa agitadora orbital, operando a 200 r.p.m na temperatura ambiente ( $30^\circ\text{C}$ ). Após o tempo de agitação, o material decantou por 2 h. Em seguida, o sobrenadante foi coletado e filtrado em papel de filtro ( $0,45 \mu\text{m}$ ). A cada extração realizada eram adicionados mais 50 mL do extrator, com o intuito de evitar a saturação dos íons extraídos na solução lixiviada. Assim, realizaram-se onze extrações totalizando um tempo de 1812 h. As extrações seguiram o esquema de agitação e o tempo de contato descritos na Tabela 1, de acordo com o protocolo Teixeira (2015). Os extratos lixiviados foram analisados pela técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para a quantificação de As, Pb, Cr, Zn, Cd, Se e Cu, sendo seus limites de detecção para os analitos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) iguais a 0,02, 0,030, 0,002, 0,002, 0,004, 0,02 e 0,003, respectivamente. As concentrações obtidas pelas análises de ICP OES são acumuladas, devido ao tempo de extração.

**Tabela 1 – Esquema de extrações sucessivas para RF e RC com a solução extratora.**

Extração	Tempo de Agitação (h)	Tempo de Repouso (h)	Tempo Total (h)
1	2	2	4
2	20	2	22
3	21	2	23
4	20	2	22
5	93	2	95
6	67	2	69
7	167	2	169
8	165	2	167
9	286	2	288
10	375	2	377
11	574	2	576
<b>Tempo total aferido em horas</b>			<b>1812</b>

Com o uso do software *RISC4® (GroundWaterSoftware)* uma modelagem de contaminação de solo foi realizada. Para tanto, considerou-se um cenário de risco onde todo metal extraído nas lixiviações fosse disposto em um solo agrícola. As concentrações dos metais foram as obtidas por ICP OES com conversão para  $\text{mg kg}^{-1}$ . Os parâmetros de alimentação do programa estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2 – Parâmetros dos indivíduos definidos pelo program RISC 4®.**

Parâmetros	Unidades	Criança	Adulto
Tempo de Vida	anos	70	70
Massa Corpórea	kg	15	70
Frequência de Exposição ao Solo	eventos ano <sup>-1</sup>	130	40
Duração da exposição ao solo	anos	6	9
Taxa de ingestão de solo	$\text{mg dia}^{-1}$	90	40
Área superficial total da pele	$\text{cm}^2$	6800	18400
Fração da pele exposta ao solo	adimensional	0,13	0,11
Fator de aderência solo/pele	$\text{mg cm}^{-2}$	0,2	0,2
Frequência de exposição por ingestão de vegetais	eventos ano <sup>-1</sup>	350	350
Duração da exposição a ingestão de vegetais	anos	6	9
Taxa de ingestão de vegetais de raiz	$\text{g dia}^{-1}$	48,5	87,5
Taxa de ingestão de vegetais acima do solo	$\text{g dia}^{-1}$	55,8	127
Fração de crescimento dos vegetais em solo contaminado	adimensional	0,1	0,1
Fração de carbono orgânico no solo	$\text{g g}^{-1}$	0,05	0,05

Com o intuito de avaliar a potencial toxicidade dos materiais lixiviados à saúde humana, as vias de acesso dos indivíduos ao solo contaminado (pré-dispostas pelo programa) foram a ingestão do solo, o contato do solo com a pele e a ingestão de vegetais.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de extrações sucessivas desempenham um papel importante na caracterização de resíduos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais potenciais. Entretanto, para analisar a potencialidade tóxica de um resíduo é essencial caracterizá-lo a fim de conhecer a sua composição química e mineral.

A caracterização por difratometria de raios X, realizada por nosso grupo de pesquisa, indicou que amostra de RF é composta por muscovita, quartzo, dolomita, chamosita e pirita. Já para a amostra RC, além dos minerais observados em RF, foram detectados picos referentes a calcita, a albita, ao microclínio, a esfarelita e a galena, evidenciando uma predominância de quartzo e pirita (Silva et al., 2017). Assim os resultados revelaram a presença de elementos potencialmente tóxicos como Pb e Zn presentes na composição dos minerais galena e esfarelita, respectivamente.

De acordo com Silva e colaboradores 2017, a análise química elementar para enxofre apresentou um teor de 0,64 e 15,4% m/m para a RF e RC, respectivamente. Já por espectrometria de fluorescência de raios X, os teores convertidos em óxidos (%m/m), para RF e RC foram de 3,0 e 8,7 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), não detectável e 1,6 (PbO) e não detectável e 1,6 (CdO). Estes teores estão relacionados aos minerais sulfetados associados ao ouro presentes no concentrado da flotação que é encaminhado para a cianetação.

Neste contexto, os estudos de extrações sequenciais foram realizados, os resultados obtidos por ICP OES mostram a quantidade em  $\text{mg L}^{-1}$  dos elementos potencialmente tóxicos disponíveis nos resíduos RF e RC em função do tempo em horas (h), as quantidades apresentadas correspondem as concentrações liberadas acumuladas ao longo das extrações.

A partir das curvas apresentadas na Figura 1, observa-se a disponibilidade em  $\text{mg L}^{-1}$  de Pb (0,83), Zn (0,3), Se (0,44) e As (0,044) em RF, além de indicar uma progressiva solubilização desses elementos ao longo das horas de extração. A significância desses valores extraídos é reforçada pelo uso de um extrator fraco como a água destilada ( $\text{pH} \cong 6$ ).

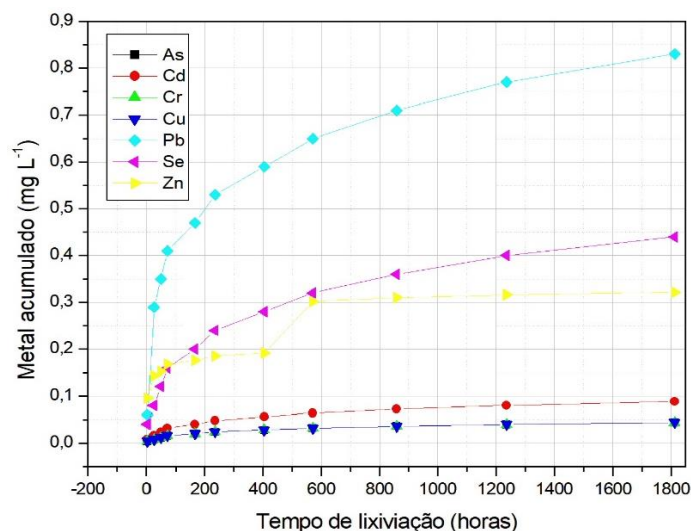


Figura 1. Curva de lixiviação em água destilada de elementos presentes em RF: As; Cd; Cr; Cu; Pb; Se; Zn.

De acordo com os resultados de lixiviação utilizando  $C_6H_8O_7$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Figuras 2A e 2B, foi possível observar que a liberação dos elementos em meio ácido é maior se comparada à água destilada como agente lixiviante. Ou seja, o ácido possui uma maior capacidade de extrair os metais contidos no resíduo RF.

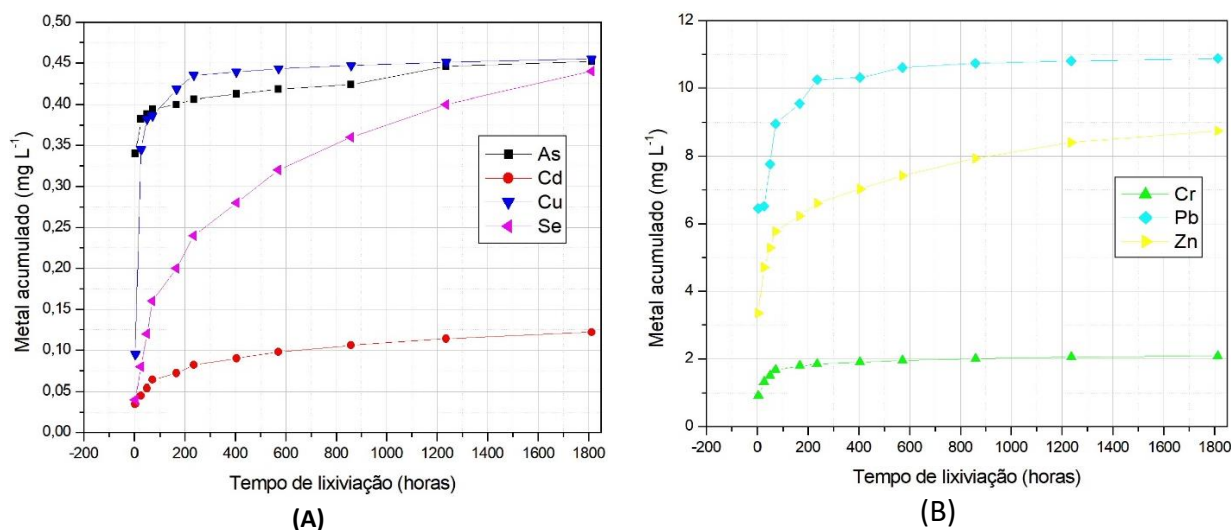


Figura 2. Curvas de lixiviação em  $C_6H_8O_7$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de elementos presentes no RF. Em (A) As; Cd; Cu; Se, e em (B), Cr; Pb; Zn.

Os resultados obtidos para as amostras RC foram de até 571 h (Figuras 3, 4 e 5), pois os demais extratos estão sendo analisados. Todavia, observa-se o mesmo comportamento cinético (Figuras 3A e 3B) no que se refere à liberação dos elementos no extrato lixiviado quando comparados aos da água destilada.

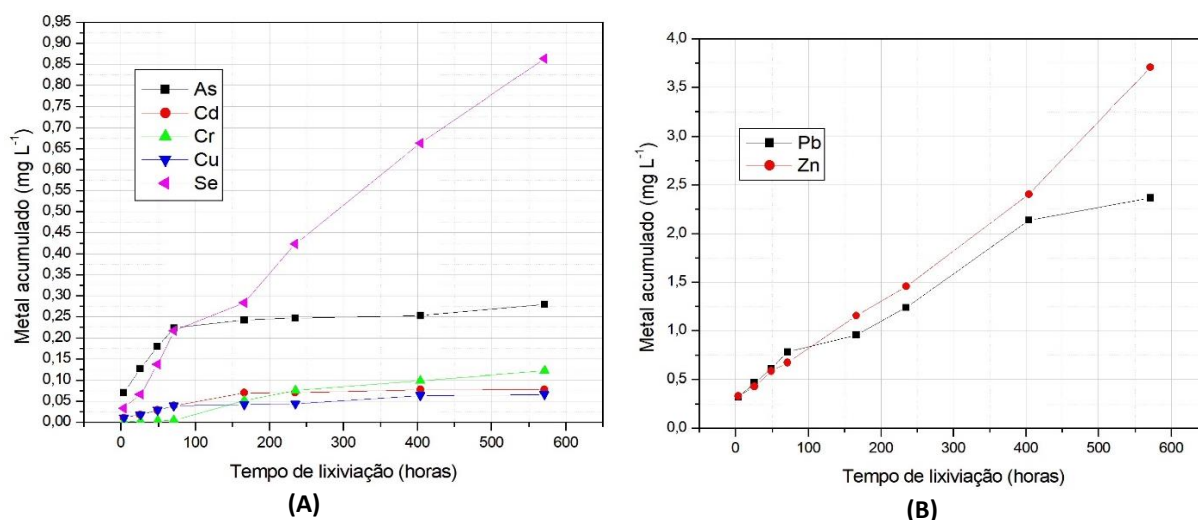


Figura 3. Curvas de lixiviação em água destilada de elementos presentes em RC. Em (A) As; Cd; Cr; Cu; Se e em (B), Pb; Zn.

Com o uso do extrator  $C_6H_8O_7$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para a amostra RC destaca-se uma progressiva liberação de Pb, além de expressiva se comparada a RF, Figura 4. Nas Figuras 5A

e 5B, observa-se que a maioria dos elementos analisados apresentam uma maior disponibilidade nesse extrato lixiviado do que em água destilada, porém, a liberação de Zn e de Cu demonstra uma significativa diferença se compararmos os extratores utilizados. Uma análise mais detalhada será realizada após a obtenção dos resultados para os extratos lixiviados de 600 a 1812h

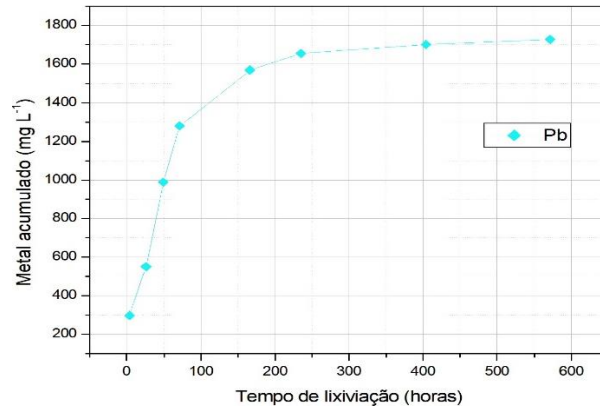


Figura 4. Curva de lixiviação em  $C_6H_8O_7$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para Pb contido em RC.

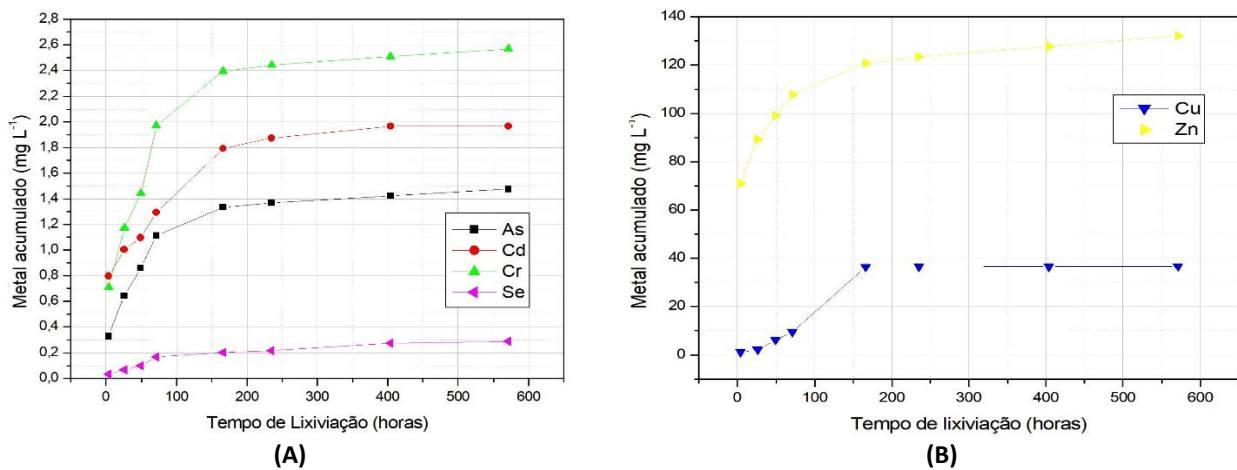


Figura 5. Curvas de lixiviação em  $C_6H_8O_7$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de elementos presentes no RC. Em (A) As; Cd; Cr; Se e em (B) Cu; Zn

Segundo a norma ABNT NBR 10004:2004 os limites máximos de concentração permitidos em um resíduo tóxico para As e Pb é de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto para Cd é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Conforme os resultados obtidos, para o RF, observa-se que estão de acordo com a norma os teores ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de As e Pb em água destilada (As- $0,044$  e Pb- $0,83$ ), todavia no licor lixiviado de  $C_6H_8O_7$  (As- $0,45$  e Pb- $10,9$ ), o Pb ultrapassa os limites máximos de concentração. Ademais, o RC não atende aos limites máximos de concentração para o Pb, As e Cd. Em relação ao Pb a sua disponibilidade é cerca de  $2,37 \text{ mg L}^{-1}$  em água destilada e  $1727,8 \text{ mg L}^{-1}$  em  $C_6H_8O_7$ , totalizando 1812 e 571 horas de lixiviação, respectivamente. Já para As e Cd em  $C_6H_8O_7$  a quantidade do elemento liberado é de  $1,48$  e  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, com 571 horas de lixiviação.

A avaliação de risco à saúde humana é uma metodologia preconizada pela *United States Environmental Protection Agency (USEPA)* que objetiva acessar, a partir de caracterizações físicas e químicas, o potencial de regiões contaminadas causarem danos à

saúde e de provocarem o desenvolvimento de câncer em indivíduos que são influenciados por tais áreas.

Sendo assim, foram realizadas simulações de contaminação de solo agrícola pelos resíduos estudados, e avaliações de risco a saúde humana de varredura, utilizando o *software* RISC 4<sup>®</sup>. Os valores alimentados no programa corresponderam aos resultados, em total de horas, obtidos pelas extrações discutidas. As avaliações de risco levaram em consideração sujeitos adultos e crianças, sendo calculado o risco à saúde humana e a probabilidade de desenvolvimento de câncer para as vias de ingestão de solo e de vegetais, e de contato do solo com a pele.

Em relação ao desenvolvimento de câncer, é um cálculo probabilístico, sendo aceitável pela *USEPA* quando este apresenta valores abaixo de 1 ocorrência em uma população de 100.000 pessoas.

Para a avaliação de risco, todos os elementos estudados foram considerados, exceto o Pb porque não há RfD derivado, em função da grande variabilidade de respostas na população humana. Já nas avaliações relacionadas à probabilidade de desenvolvimento de câncer somente os elementos As e Cd foram considerados, segundo as informações da base de dados do programa utilizado. Isso porque apenas esses dois elementos possuem *slope factor* (fator de inclinação) disponibilizados pelo programa, para as vias estudadas. Os resultados da avaliação de risco podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Avaliação de risco não cancerígeno à saúde humana dos resíduos de flotação e de cianetação.

INDIVÍDUOS	VIAS DE CONTAMINAÇÃO	RESÍDUO/LIXIVIANTE			
		Flotação		Cianetação	
		H <sub>2</sub> O destilada	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O destilada	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Adulto	Ingestão de solo	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
	Contato com a pele	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
	Ingestão de vegetais	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Criança	Ingestão de solo	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
	Contato com a pele	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
	Ingestão de vegetais	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente

Não foi observado perigo de desenvolvimento de efeitos adversos não cancerígenos à saúde humana de indivíduos adultos e de crianças.

A probabilidade de desenvolvimento de câncer apresentou valores menores que 1 para cada 100.000 indivíduos (adultos e crianças) em quase todos os dados estudados. No entanto, ao avaliar o RC lixiviado com C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> os resultados extrapolaram essa probabilidade para o Cd por meio da via de ingestão de vegetais.

#### 4. CONCLUSÃO

Em vista dos resultados discutidos, observou-se que a liberação de elementos potencialmente tóxicos ocorreu com maior intensidade e cinética de solubilização quando o extrator foi o C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados podem ser explicados devido à solubilização dos elementos em meio ácido, que favorece a probabilidade de mobilização e de

disponibilidade caso o resíduo seja disposto no solo, uma vez que este ácido orgânico presente no solo, nos remete a um cenário de exposição próximo ao que aconteceria em caso do rompimento de barragem.

Os resultados apresentam duas distintas cinéticas de lixiviação dependendo do elemento analisado, todavia há, primeiramente, uma tendência (etapa rápida) à solubilização, na qual podem ser solubilizadas estruturas mais instáveis, adsorvidas eletrostaticamente na rocha, em sequência (etapa lenta), onde menores teores dos elementos são lixiviados, provavelmente oriundas de sítios de adsorção específicos e ou, ligadas a materiais orgânicos insolúveis.

Os resultados, dentro do cenário simulado, demonstram que o teor de Cd lixiviado, pela via de contaminação por ingestão de vegetais, foi o responsável pelo risco de desenvolvimento de câncer observado.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos **coautores** desse trabalho e colaboradores nesta pesquisa MSc. Daniel Alves Barcelos, aluna de IC Giullia Bertrand Marçano e a Professora DSc. Adriana de Aquino Soeiro Felix do IFRJ Campus Rio de Janeiro. Os agradecimentos se estendem à FAPERJ e ao CNPq pelas bolsas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 10004:2004

Araújo W, et al. "Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil." *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 26.1 (2002): 17-27.

Ferreira K. Estudo de Caracterização de Rejeitos de Ouro. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, julho de 2017.

Goyer R. Toxic Effects of Metals. In: Klaassen, C.D. (Ed.). *Casarett & Doull's toxicology: The basic science of poisons*, New York: McGraw Hill, 1996. p. 691-736.

Guilherme L, Marques J, Pierangeli M, Zuliani D, Campos M, Marchi G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: *Tópicos em ciências do solo*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2010.

Muniz D, Oliveira-Filho E. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006.

Peres A, Chaves A, Lins F, Torrem M. 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.

Ribeiro-Filho M. et al. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 25.2 (2001): 495-507.

Silva V. Caracterização Química e Mineralógica de Rejeitos da Mineração de Ouro. 2016. [Tese de Mestrado]. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

Silva V, Passos F, Domingos L, Faria R, Castilhos Z, Silva F. Technological Characterization of Waste from Gold Mining Dam. In: *The Minerals, Metals & Materials Series*. 1ed.: Springer International Publishing, 2017, v. 1, p. 269-278.

Teixeira A. Estudo da rocha fonolito como fonte alternativa de potássio fertilizante de liberação lenta. Dissertação (Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Trindade R, Barbosa Filho O. *Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, 2002.