

AVALIAÇÃO DAS PERDAS DE MERCÚRIO DURANTE A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE AMÁLGAMA DE PRATA COM USO DE RETORTA

Julia Nascimento Souza

Aluno de Graduação do 9º período de Engenharia Química, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: Fevereiro de 2014 a julho de 2016, jnsouza@cetem.gov.br

Zuleica Carmen Castilhos

Orientadora, Bioquímica, D.Sc.

zcastilhos@cetem.gov.br

Resumo

O uso indiscriminado de mercúrio na mineração artesanal e de pequena escala (MAPE) ganhou notoriedade com a consolidação da Convenção de Minamata em 2013. Há uma preocupação mundial por melhorias nos processos utilizados no beneficiamento do ouro em garimpos. Uma das propostas é o uso de retortas durante a decomposição térmica de amálgamas. No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia de avaliação a exposição ocupacional do operador frente a este equipamento e, ao mesmo tempo, verificou-se o possível arraste do metal precioso, durante o processo de pirólise. De acordo com os resultados preliminares obtidos, a retorta teste apresentou emissões significativas de mercúrio para a atmosfera e perda do metal de interesse. No entanto, novos ensaios de verificação devem ser realizados para ratificação dos resultados obtidos até o presente momento, levando-se em consideração, nesses ensaios adicionais, a avaliação do desempenho de distintos modelos de retortas.

Palavras chave: retorta, pequena mineração de ouro, decomposição térmica.

ASSESSMENT OF MERCURY LOSSES DURING THE THERMAL DECOMPOSITION OF SILVER AMALGAM USING RETORTS

Abstract

The misuse of mercury in artisanal small-scale gold mining gained notoriety with the consolidation of the Minamata Convention (2013). There is a worldwide concern for improvements in the processes used for extracting gold in such places. One of the proposals is the use of retorts during the thermal decomposition of silver amalgam. Therefore, this study aimed at developing an occupational exposure assessment methodology for those operators before such equipment, and, at the same time, to evaluate the possibility of dragging precious metals during the pyrolysis process. According to preliminary results, the retort tested showed significant emissions of mercury to the atmosphere and so did precious metal. However, new trial tests shall be accomplished for validating those previously obtained results, taking into account, in these additional tests, the performance evaluation of different retort designs.

Keywords: retort, small scale gold mine, thermal decomposition.

1. INTRODUÇÃO

2016 - XXIV – Jornada de Iniciação Científica-CETEM

A Convenção de Minamata, assinada em 2013, tem como um dos objetivos a redução das emissões de mercúrio para a atmosfera oriundas de técnicas utilizadas pelos garimpeiros para obtenção do ouro (Au). A amalgamação é um processo comumente utilizado por garimpeiros, no qual o mercúrio é utilizado para separar o metal precioso da ganga mineral. O procedimento de separação Au-Hg é feito pela decomposição térmica do amálgama, popularmente chamada de “queima”. Em geral há duas “queimas”: a primeira, frequentemente realizada a céu aberto em áreas de garimpo, com grande liberação de vapores de mercúrio, e a segunda, nas casas de compra de ouro, normalmente em áreas urbanas ou próximas aos garimpos. Nesse contexto, a busca por alternativas viáveis que reduzam, significativamente, tais emissões, ou evitem o uso desse elemento, é um desafio. Para esta finalidade, a retorta é indicada como uma solução interessante por reduzir as emanações e recuperar parcialmente o reagente mercúrio (Souza, J.N. *et al.*, 2015). Todavia, há dúvidas quanto à sua eficiência e ao seu uso sistemático em garimpos. Embora na bibliografia haja indicação de eficiência na redução de emissões de mercúrio com o uso de diversos modelos de retortas, não foi possível recuperar os artigos originais com as metodologias utilizadas para tais avaliações. Há, também, uma grande variação no percentual da eficácia indicada: de 97% a 10% (Braga, P.F.A.; Araújo, R.V.V., 2007, Canepa, 2005 *apud* Brooks, W.E. *et al.*, 2007). Adicionalmente, um dos argumentos utilizados pelos garimpeiros contra o uso da retorta no seu cotidiano é a possível perda de ouro por arraste durante a decomposição térmica (Hruschka, F.W, 2001). Em face ao exposto, foi desenvolvida uma metodologia para avaliar as perdas de mercúrio durante a decomposição térmica de amálgama utilizando um modelo de retorta usado comumente em garimpos do Mato Grosso e, paralelamente, verificar perdas de ouro por arraste.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para avaliação das emissões de mercúrio durante a decomposição térmica de amálgamas em retortas e a potencial perda de ouro por arraste.

3. METODOLOGIA

Primeiramente foi selecionado um modelo de retorta utilizado em garimpos de ouro no Mato Grosso (Castilhos *et al.*, 2016). O teste foi realizado utilizando-se uma amostra de amálgama de prata, produzido em laboratório, devido à impossibilidade de utilização de ouro.

3.1 Avaliação da proporção ideal mercúrio-prata e produção de amálgama de prata

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.

3.4 Verificação da temperatura durante a pirólise do amálgama

A temperatura ótima pré-determinada para a decomposição térmica do amálgama foi de 400°C.

Utilizou-se um Termômetro Digital Infravermelho – Marca ICEL/Modelo TD-971 com a mira laser em um ponto de medição fixo da retorta, durante 15/20 minutos.

3.3 Monitoramento de mercúrio na atmosfera durante a decomposição térmica de amálgama de prata com utilização de retorta

Utilizou-se o equipamento *Atomic Absorption Mercury Spectrometer with Zeeman Background Correction* – marca Lumex para monitoramento de mercúrio na atmosfera. Foram realizadas determinações de mercúrio gasoso no nível base do laboratório com equipamento posicionado próximo ao ensaio e, também, durante a decomposição térmica do amálgama (400°C) até o final do processo (sem aquecimento). O aparelho afere concentrações atmosféricas (ng/m³) a cada segundo, obtendo um valor médio após dez medidas. Ao fim da pirólise, separaram-se três fases de interesse: prata esponja, retida no interior da retorta, o mercúrio elementar destilado e a água de resfriamento do frasco coletor.

3.4 Caracterização das amostras

O mercúrio destilado e a prata esponja foram submetidos a uma digestão com ácido nítrico e a solução obtida foi avolumada a 250 mL, com água deionizada, em balões volumétricos. Alíquotas das soluções ácidas foram enviadas para a Coordenação de Análises Mineraias (COAM-CETEM) para determinação quantitativa dos elementos prata e mercúrio. Paralelamente, uma análise qualitativa foi feita em tubos de ensaio contendo alíquotas das soluções provenientes dos processos de dissolução, adicionando-se ácido clorídrico para verificar a intensidade da precipitação de prata (AgCl).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Proporção Prata-Mercúrio

O propósito deste estudo foi utilizar o mínimo de mercúrio elementar possível, diferindo das práticas usuais nos garimpos de ouro. Iniciou-se com uma proporção de 1:1 Ag-Hg, utilizando a massa de 5,020g de prata. O produto obtido apresentou características incompatíveis a um composto intermetálico, como uma mistura desagregada. A proporção de 1:4 (Ag-Hg) foi a que apresentou maior grau de agregação.

4.3 Determinação da temperatura ótima para decomposição do amálgama

A temperatura ótima verificada para a decomposição térmica do amálgama foi de 400°C, temperatura mínima que garante ebulição do mercúrio.

4.3 Arraste de prata

4.3.i) Análise Qualitativa

Foram realizados testes qualitativos para determinação da prata, pelo uso de íons cloreto nas duas soluções resultantes das digestões ácidas da prata esponja e do mercúrio destilado. Observou-se que o teste com a solução da digestão do mercúrio destilado apresentou uma turvação, confirmando que houve arraste de prata no processo de decomposição do amálgama.

4.3.ii) Análise Quantitativa

O resultado da análise química quantitativa corrobora a análise qualitativa anterior, onde se pode verificar que a amostra contendo o mercúrio elementar destilado apresentou cerca de 20,5g/L de prata, significando uma massa de 0,005125 gramas. Assim, em termos percentuais, 0,1025% do metal de interesse foi arrastado com o mercúrio destilado, o que pode indicar que é possível ocorrer perdas mais expressivas com a elevação da temperatura.

4.4 Mercúrio na água do frasco coletor

O resultado analítico da concentração de mercúrio na água que recebeu a fase destilada, durante a decomposição térmica, mostrou que ocorreu solubilização do vapor de Hg°. Obteve-se uma concentração de 32,9 mg/L em 200mL de água, que totaliza em 0,00658 g de mercúrio. Portanto, a água é uma fonte extra de contaminação de mercúrio, exigindo um descarte apropriado.

4.5 Emissão de mercúrio durante a decomposição térmica

4.5.i) LUMEX

Tabela 1: Teores de Mercúrio gasoso na atmosfera medidos durante o experimento.

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

A partir dessas concentrações pode-se estimar a massa média de mercúrio perdida durante o processo de decomposição térmica: $1188\text{m}^3/\text{hora}$ (vazão da capela) x $11372,32\text{ ng/m}^3 \times 10^{-9}\text{ g/ng}$ (concentração média no ar) x $0,25\text{ hora}$ (tempo de pirólise) = $0,00338\text{g}$ (massa média de mercúrio perdida.). É possível determinar o valor desta massa com maior precisão a partir da evolução na coleta e registro de dados derivados

da medição do tempo e concentração a cada evento, realizando, assim, um somatório das massas parciais.

4.5.ii) Análises químicas

Os resultados das análises químicas obtidos para mercúrio mostraram que 16,6g de mercúrio foi destilado e 0,014525g Hg residual na esponja. Portanto, um balanço de massa foi efetuado: 20,015g (massa de Hg⁰ no amálgama) = 16,6g (massa de Hg⁰ no destilado) + 0,014525g (massa de Hg⁰ na esponja) + 0,00658g (massa de Hg⁰ solúvel na água) + perdas atmosféricas. Ressalta-se que o balanço de mercúrio não chegou a 100% de recuperação devido às perdas por volatilização de Hg⁰ provenientes da pirólise do amálgama. Estima-se que 3,39g de Hg foram perdidos para o meio ambiente. Observa-se que há diferença de três ordens de grandeza nas massas de mercúrio calculadas a partir da análise química e das medições com o LUMEX. Há dois fatores que podem diminuir as concentrações atmosféricas e conseqüentemente o valor da massa. São eles: o contra fluxo de ar que a capela promove durante as medições e o ponto escolhido para realizar a análise com o LUMEX. Assim sendo, as determinações de mercúrio gasoso podem ser feitas próximo ao exaustor da capela, visto que haveria uma menor interferência do ar externo e garantiria uma melhor homogeneidade dos vapores de mercúrio emitidos.

5 CONCLUSÕES

Levando-se em conta os resultados preliminares, além do arraste de metal precioso, a retorta emite, continuamente, vapores tóxicos de mercúrio para o ambiente. Por outro lado, é necessária a repetição do experimento para confirmação dos dados obtidos. Além disso, melhorias na metodologia são fundamentais para seguir com a avaliação de outras retortas e então compará-las em termos de eficiência.

6 AGRADECIMENTOS

É Ao PIBIC/CNPq pela bolsa; ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura; ao Dr. Luis Sobral e sua equipe pelo incentivo e orientações; à Patrícia Araújo e Lillian Domingos pelo auxílio constante; ao Prof. Willian Zamboni de Mello pela orientação nos cálculos da massa de mercúrio perdida para a atmosfera; à COAM pela realização das análises químicas e à Casa da Moeda pelo empréstimo do pirômetro.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 2007. p.371-379.

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

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)

HRUSCHKA, F.W. **Technical solutions for safe amalgam burning within the cultural context of small scale miners**, 2001.

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.