# ESTUDO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS DO REJEITO DE CIANETAÇÃO DA MINERAÇÃO DO OURO POR MEIO DO USO DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS

# STUDY OF THE METALS AVAILABILITY OF CYANIDING TAILING FROM GOLD MINING BY SEQUENTIAL EXTRACTIONS

#### Danielle Costal de Castro

Aluna de Licenciatura em Química 10º período, UFRJ. Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2017 a julho de 2018, daniellecostaldecastro@gmail.com

# **Zuleica Carmen Castilhos**

Orientador, Farmacêutica, D.Sc. zcastilhos@cetem.gov.br

# Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Co-orientador, Licenciada em Química, D.Sc. fnogueira@iq.ufrj.br

# **RESUMO**

A mineração é um dos setores da economia mais estratégicos para o Brasil, mas, a geração de resíduos é um dos seus principais problemas. Dessa maneira, estudos que possam contribuir para o conhecimento dos materiais dispostos em barragens são importantes para uma gestão adequada e previsão de possíveis impactos caso ocorra disposição do material no meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da liberação de metais potencialmente tóxicos por contato com extratores naturais presentes no meio ambiente. Assim, ensaios de extração sequencial da amostra de rejeito foram realizados tendo como reagentes extratores a água (destilada) e uma solução de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) 0,1 mol  $L^{-1}$  (sólido:líquido 1:10), em temperatura ambiente e tempo total de extração de 166 h. Os metais As, Cd, Cr, Pb, Se e Zn foram analisados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A liberação de metais potencialmente tóxicos ocorreu mais intensamente e com menor tempo de contato quando o extrator foi o ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) 0,1 mol  $L^{-1}$ , demonstrando o importante papel da acidez na disponibilização de metais para o meio ambiente. Tal cenário é razoável ou até pouco conservador, ao se considerar a possibilidade de ocorrência de drenagem ácida de minas em contato com este tipo de rejeito.

Palavras-chave: rejeito de cianetação, metais tóxicos, extração, ouro.

# **ABSTRACT**

Mining is one of the most strategic sectors of economy in Brazil, but the generation of waste is one of the main problems. There is currently a resource to be used for the future state of materials. This work had an evaluation of the database on toxicants by contact with natural extractors present in the environment. Thus, sequential extraction tests of the tailings sample were developed with water extracting reagents and a solution of citric acid ( $C_6H_8O_7$ ) 0.1 mol  $L^{-1}$  (solid: liquid 1:10), at room temperature and total extraction time of 166 h. The metals As, Cd, Cr, Pb, Se and Zn were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The release of potentially toxic metals occurred more intensely and with less contact time when the extractor was citric acid ( $C_6H_8O_7$ ) 0.1 mol  $L^{-1}$  demonstrating the important role of acidity in the availability of metals to the environment. Such scenario is reasonable or even conservative, considering the possibility of acid drainage of mines in contact with this type of tailings.

**Keywords**: waste of cyanidation, toxic metals, extraction, gold.

# 1. INTRODUÇÃO

O processo de beneficiamento do minério de ouro sulfetado estudado envolve nove etapas de separação física, físico-química e química, visando à obtenção da substância mineral de interesse. Dentre elas, tem-se o processo de cianetação, onde a combinação de reagentes oxidante e complexantes (KCN e/ou NaCN) são capazes de estabilizar os íons de ouro em solução. A solução segue para a adsorção em carvão ativado, onde o complexo [Au(CN)<sub>2</sub>] é adsorvido seletivamente, deixando, em solução, os demais cianocomplexos metálicos dispostos em barragem de rejeitos, formando o chamado resíduo de cianetação (Trindade e Filho, 2002).

Rejeitos dispostos em barragens são um dos maiores impasses enfrentados pelas mineradoras, por ser uma fonte potencial de contaminação. Esses rejeitos são oriundos das etapas de beneficiamento (flotação) e extração do metal de interesse por lixiviação (cianetação), e são constituídos dos minerais de ganga (quartzo, dolomita, muscovita, argilominerais, minerias sulfetados, entre outros), reagentes orgânicos e complexos de cianeto utilizados no processo. Ainda, minerais sulfetados podem gerar impactos como a drenagem ácida de mina.

A má disposição desse material ou um projeto falho de contenções são capazes de ocasionar desastres ambientais, com o rompimento de barragens e o espalhamento deste material sobre solos, podendo atingir também águas continentais e marinhas. À parte dos impactos físicos agudos, há que se lidar com os impactos químicos, agudos e/ou crônicos. Assim, com o tempo, a ação de intempéries pode lixiviar os elementos químicos presentes no rejeito, aumentando as suas concentrações no meio ambiente em níveis prejudiciais aos organismos, provocando um desequilíbrio no ecossistema da região (Ferreira, 2017; Trindade e Filho, 2002). Por esta razão, conhecer o rejeito produzido no beneficiamento permite avaliação de possíveis impactos ambientais caso ocorra a sua inadequada disposição no meio ambiente.

# 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi observar a liberação de metais potencialmente tóxicos do rejeito de cianetação do minério de ouro, disposto em barragem, por meio de extratores naturais, para avaliar um cenário de exposição do mesmo no meio ambiente.

# 3. METODOLOGIA

Os ensaios de extração sequencial foram realizados com o objetivo de simular a ação de intempéries sobre o material estudado para a avaliação da liberação de metais potencialmente tóxicos presentes no rejeito de cianetação (RC). Para tal, 5 g de RC foram pesados e transferidos para erlenmeyers de 250 mL com 50 mL de extrator, que nesse estudo foram à água destilada e o ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram conduzidos em triplicata utilizando-se uma mesa agitadora orbital Novatecnica modelo NT 155, a 200 r.p.m operando a temperatura ambiente (25°C). A metodologia utilizada na extração seguiu o protocolo descrito por Teixeira, 2015. Realizaram-se onze extrações sequenciais da amostra RC totalizando um tempo de extração de 1812 h, todavia os resultados obtidos foram de apenas cinco extrações com tempo total de 166 h. Os resultados das demais extrações estão em processo de análise.

Na primeira extração a amostra e o extrator foram agitados por 2 h e mantidos em repouso por mais 2 h, totalizando 4 h de contato. Na segunda e na quarta extrações a amostra e o extrator foram agitados por 20 h e mantidos em repouso por mais 2 h, totalizando 22 h de contato. Na terceira extração o tempo de agitação foi de 21 h e o de repouso 2 h, totalizando 23 h de contato. Por fim, na quinta extração a amostra e o extrator foram agitados por 93 h e mantidos em repouso por mais 2 h, totalizando 95 h de contato. Desse modo, foram realizadas 5 extrações sequenciais com tempo total de 166 h. Após o tempo de contato entre a amostra e o extrator, alíquotas de 50 mL do sobrenadante foram coletadas e filtrados em papel de filtro de 0,45 μm. Depois das alíquotas tiradas para filtração, a cada extração eram repostos mais 50 mL tanto para os ensaios realizados com água destilada quanto para os ensaios realizados com ácido cítrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, com o intuito de evitar a saturação dos íons extraídos na solução lixiviada. Os extratos lixiviados foram analisados pela técnica de ICP OES para a quantificação de As, Pb, Cr, Zn, Cd, Se e Cu.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de extração sequencial desempenham um papel importante na caracterização de rejeitos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais potenciais. Os resultados das extrações da análise por ICP OES mostram a quantidade em mg kg<sup>-1</sup> dos metais potencialmente tóxicos disponíveis nos resíduos de cianetação em função do tempo (h).

A partir das curvas apresentadas na Figura 1 observa-se a disponibilização de Zn (8,02 mg kg<sup>-1</sup>) e Pb (4,10 mg kg<sup>-1</sup>), As (1,3 mg kg<sup>-1</sup>) e Se (1,5 mg kg<sup>-1</sup>) no resíduo de cianetação, como também indica uma rápida solubilização desses metais nas primeiras horas de extração. A significância desses valores extraídos é reforçada pelo uso de um extrator fraco como a água destilada (pH próximo a 7). Para um cenário de disposição terrestre, é preciso considerar o acréscimo destes teores aos teores de Pb e de Zn já presentes em solos. Os teores considerados de qualidade referencial são de 17 mg kg<sup>-1</sup> e 60 mg kg<sup>-1</sup>, e máximos permitidos para intervenção residencial, são de 300 mg kg<sup>-1</sup> e de 1000 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente, para Pb e Zn.

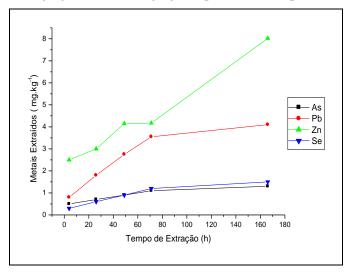


Figura 1: Perfil da curva de extração de As, Pb, Zn e Se em água.

Os resultados de lixiviação sugerem distintas cinéticas dependendo do metal, mas mostram uma tendência à solubilização primeiro em uma etapa mais rápida, na qual podem ser solubilizadas as formas mais instáveis (por exemplo, as adsorvidas eletrostaticamente na rocha), seguida por uma etapa mais lenta, em que menores quantidades do metal são solubilizadas, provavelmente provenientes de sítios de adsorção específica e, ou, ligadas a materiais orgânicos insolúveis.

De acordo com os resultados de lixiviação para RC utilizando ácido cítrico como extrator foi possível observar que a liberação dos metais em meio ácido é mais agressiva se comparada à liberação usando água como agente lixiviante, visto que a razão dos metais liberados entre os agentes ácido cítrico e água é de aproximadamente 1000 vezes (987). Ou seja, o ácido possui uma maior capacidade de extrair metais potencialmente tóxicos deste resíduo do que a água, fato explicado devido à solubilização desses metais em meio ácido.

A quantidade de massa lixiviada de cada um dos metais estudados varia, podendo-se classificar em 3 grupos distintos, em função destas concentrações: As, Cr, Cd e Se, na ordem de dezenas de mg/kg; Zn e Cu, na ordem de centena a milhar de mg/kg e, Pb, com dezenas de milhares de mg/Kg.

Nota-se, sobretudo, uma progressiva liberação de Pb, totalizada em 13.880 mg kg<sup>-1</sup> até a quinta extração, justificada pela granulometria fina das partículas em RC, onde o ataque ácido às partículas de Pb é facilitado, além de se encontrar na sua forma solúvel Pb<sup>2+</sup> em meio ácido. Considerando que o teor máximo permitido de Pb para intervenção residencial é de 300 mg kg<sup>-1</sup>, a magnitude (cerca de 50 vezes o máximo permitido para intervenção residencial) do potencial acréscimo de Pb aos solos impõe preocupação, em especial por se tratar de elemento de importante toxicologia humana, sendo neurotóxico, sobretudo em crianças.

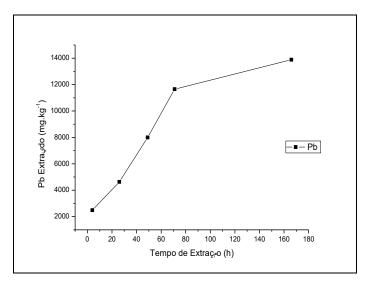


Figura 2: Perfil da curva de extração de Pb em ácido cítrico.

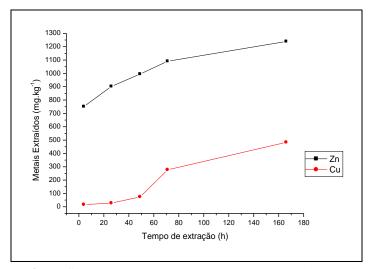


Figura 3: Perfil da curva de extração de Zn e Cu em ácido cítrico.

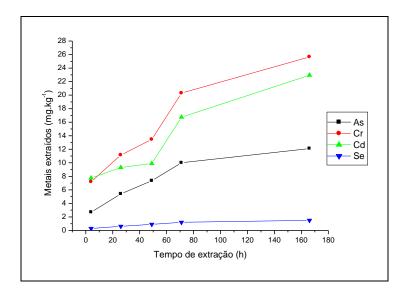


Figura 4: Perfil da curva de extração de As, Cr, Cd e Se em ácido cítrico.

Com base nos resultados e sabendo que o rejeito de cianetação do ouro contém minerais sulfetados presentes em sua composição, quando há a ação de intemperismo sobre esses rejeitos, como a precipitação de água de chuva e o contato com o oxigênio atmosférico que acarretam a liberação de íons H<sup>+</sup> e sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e a consequente formação de ácido sulfúrico, muito desses metais podem ser solubilizados, devido à acidificação do meio. Este fenômeno é conhecido como drenagem ácida de mina (DAM) e caso a água percolada alcance os corpos hídricos próximos, ou, em cenários mais extremos, ocorra a ruptura da barragem de contenção, os elementos lixiviados podem se difundir no meio abiótico e serem absorvidos em níveis tóxicos pelos seres vivos.

A lixiviação do resíduo de cianetação usando ácido cítrico como agente extrator de metais constatou uma disponibilidade total de Pb, Zn e Cu, respectivamente, de 13.880, 1239,5 e 482,85 mg kg<sup>-1</sup> liberados. Embora os demais metais possam ser importantes, a disponibilização do Pb deve ser considerada de alta preocupação.

# 5. CONCLUSÕES

A liberação de metais potencialmente tóxicos ocorreu mais intensamente e com menor tempo de contato quando o extrator foi o ácido cítrico  $(C_6H_8O_7)$  0,1 mol  $L^{-1}$ .

Em meio de água destilada, observou-se que as concentrações de Cr, Cd e Cu, estavam abaixo do limite de detecção da análise ICP OES, assim os metais As, Pb, Zn e Se tiveram lixiviação mais expressiva.

O ácido cítrico possui uma maior capacidade de extrair metais potencialmente tóxicos do resíduo de cianetação do que a água, este fato pode ser explicado devido à solubilização dos mesmos em meio ácido proporcionando uma elevada probabilidade de mobilização e de disponibilidade dos metais caso seja disposta no solo. Este ácido orgânico, presente no solo, nos remete a um aspecto de um cenário de exposição próximo ao que aconteceria em caso de rompimento de barragens que contém resíduos de cianetação da mineração de ouro.

# 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e as minhas orientadoras pela oportunidade, ao CNPq pelo auxílio financeiro, a Prof Aline Teixeira (IFRJ/Duque de Caxias) e Daniel Barcelos (aluno de mestrado) e aos técnicos, bolsistas e funcionários do CETEM pela contribuição e auxílio nesta pesquisa.

# 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

TRINDADE, R.B.E.; FILHO, O.B. Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, 2002.

TEIXEIRA, A.M.S. Estudo da 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.