

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CIANOCOMPLEXOS DE MERCÚRIO PROVENIENTE DE UM RESÍDUO DE MINERAÇÃO ARTESANAL DE OURO*

*Paula Aliprandini¹
Jorge Alberto Soares Tenório²
Marcello Mariz Veiga³
Denise Croce Romano Espinosa⁴*

Resumo

A mineração artesanal de ouro é uma das principais formas de contaminação ambiental de mercúrio. Mesmo tendo tantos riscos ambientais e de saúde pela utilização, a amalgamação do ouro extraído ainda acontece na presença de mercúrio. Tanto os trabalhadores quanto a comunidade ribeirinha acabam por ingerir o metal, direta ou indiretamente. A fim de melhorar a recuperação de ouro extraído, outro processo é utilizado nos garimpos artesanais. Os resíduos da amalgamação são lixiviados com cianeto. Nesse processo são gerados efluentes contendo ciano-complexos de mercúrio, que são despejados nos corpos d'água. Ainda se sabe pouco sobre o comportamento dos ciano-complexos de mercúrio e métodos de remoção desses compostos. Esse trabalho tem como objetivo avaliar processos de adsorção visando a remoção dos compostos de cianeto de mercúrio antes do descarte. Para isso uma solução contendo cianeto de mercúrio nas concentrações de 1 ppm de Hg e 0,5 ppm de CN⁻ foram avaliadas. Os agentes adsorventes escolhidos foram o carvão ativado e penas de galinha. Ambos agentes apresentaram remoção do mercúrio complexado superior a 80%. No entanto, esse resultado ainda não é próximo a resolução CONAMA que estabelece o máximo de 0,01 ppm de mercúrio nos efluentes.

Palavras-chave: Cianeto de mercúrio; Carvão ativado; Penas de galinha; Adsorção de metais.

STUDY OF THE ADSORPTION OF MERCURY CYANO COMPLEXES FROM AN ARTISANAL GOLD MINING WASTE

Abstract

Artisanal gold mining is one of the main forms of source of mercury pollution on the planet. Even though there are so many environmental and health hazards to use, the amalgamation of gold with mercury still the predominant method used by artisanal miners. Both, workers and community members are intoxicated by mercury, directly or indirectly. In order to improve the recovery of gold, another process is used in the tailings. The amalgamation residues are leached with cyanide. In this process, the effluents containing mercury-cyano complexes, which are discharged into local water bodies. However, very little is known about the behavior of mercury cyanide complexes and what can be done to remove it. This work aims to investigate adsorption processes for removing mercury cyanide complexes before releasing the effluents to the environment. For this purpose, a solution containing mercury cyanide at concentrations of 1 ppm Hg and 0.5 ppm CN⁻ were evaluated. The adsorbent agents chosen were activated charcoal and chicken feathers. Both agents showed removal of the complexed mercury higher than 80%. However, this result is not close to the CONAMA resolution, which considers the maximum of 0.01 ppm of mercury in effluents.

Keywords: Mercury-cyano complexes; Activated charcoal; Chicken feathers; Adsorption of metals.

- ¹ *Engenheira de Materiais, Mestre em Ciências, Doutoranda no Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.*
- ² *Engenheiro Metalurgista, Doutor em engenharia metalúrgica, professor titular, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.*
- ³ *Engenheiro Metalurgista, Doutor em engenharia de minas, professor, Departamento de Engenharia de Minas, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canadá.*
- ⁴ *Engenheira metalurgista, doutora em engenharia metalúrgica, professora associada, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A mineração artesanal de ouro é uma realidade em mais de 70 países. A prática é realizada em países em desenvolvimento como Brasil, Colômbia, Equador e China. A produção mundial de ouro a partir dessa prática é de aproximadamente 415 toneladas ao ano [1,2]. Devido a facilidade e ao custo, os mineiros artesanais usam mercúrio e técnicas de processamento rudimentares para amalgamar o ouro.

Os rejeitos do processo são despejados nos corpos d'água. Também ocorre a liberação para a atmosfera durante a queima das amálgamas contendo ouro e mercúrio [3]. O descarte para o meio ambiente a partir da mineração de ouro é a principal fonte antropogênica da contaminação de mercúrio no planeta. A fim de recuperar o ouro remanescente dos rejeitos da amalgamação, é realizado o processo de lixiviação utilizado cianeto de sódio [4,5]. Nesse processo, mercúrio e ouro formam complexos solúveis com o cianeto. Os complexos de cianeto e ouro são adsorvidos em carvão ativado, enquanto que o efluente final contendo os complexos de cianeto de mercúrio são despejados em drenagens locais. Ao entrar em contato com o solo rico em substâncias orgânicas, o mercúrio metálico forma uma espécie tóxica chamada metilmercúrio [6]. Ao ingerir os peixes contaminados, as comunidades que vivem próximas aos locais de mineração são contaminadas [7,8]. O mercúrio é uma neurotoxina que causa disfunções neurológicas [9]. No entanto, pouco se sabe sobre a biodisponibilidade de complexos de cianeto de mercúrio e como estes compostos interagem no ambiente fluvial.

A remoção dos metais presentes em efluentes de mineração é tradicionalmente feita através de processos de precipitação usando sulfetos, hidróxidos ou carbonatos [10]. No entanto, embora os sulfetos normalmente formem compostos estáveis com o mercúrio, a precipitação não ocorre na presença de complexos de cianeto de mercúrio [11,12].

Métodos de adsorção de cianeto também são descritos na literatura. Um exemplo é o carvão ativado, que consegue adsorver até cinco miligramas de cianeto por grama de carvão. A adsorção de cianeto na forma complexada com zinco, cobre e níquel também já foi reportada [13]. Adsorventes alternativos estão sendo estudados para a remoção de contaminantes e metais de efluentes a partir do uso de bagaço de cana [14]. Penas de galinha foram usadas como agente adsorvente de zinco no trabalho realizado por Aguayo-Villarreal et al. [15].

Considerando que a contaminação por cianeto de mercúrio é uma realidade da mineração de ouro de países como o Brasil, vê-se a necessidade de ampliar as pesquisas com esse tema. Esse trabalho tem como objetivo comparar dois adsorventes na remoção de cianeto de mercúrio de uma solução sintética baseada nas concentrações do efluente da mineração de ouro artesanal. Para isso, os agentes selecionados foram usados: carvão ativado e penas de galinha.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1. Materiais e métodos

A solução de cianeto e mercúrio foi preparada a partir da mistura de uma solução prévia de cianeto de potássio de concentração 300ppm e outra de padrão de mercúrio de 1000ppm. Os dois íons foram diluídos em solução de KOH pH 12.

Foram considerados como concentração de cianeto 0,5ppm e de mercúrio 1ppm.

2.1.1. Diagrama de especiação

A partir da concentração dos componentes da solução, foi determinado o diagrama de especiação teórico para verificar a formação do complexo de cianeto de mercúrio. O diagrama de especiação foi construído através do software Hydra-Medusa.

2.1.2. Ensaio de adsorção

Para o ensaio de adsorção foi colocada a solução de cianeto e mercúrio (1ppm Hg e 0,5ppm CN⁻) em frascos do tipo erlenmeyer contendo penas de galinha e carvão ativado, separadamente.

Os erlenmeyers usados foram de 250 mL e todos foram fechados com tampão de gaze e algodão. Para todos os ensaios foram utilizados 100 mL da solução de trabalho. Os ensaios foram realizados sob agitação orbital em um shaker, a temperatura de 25°C, 200 rpm e 18 horas.

A solução de trabalho foi contatada com o carvão ativado. O ensaio foi em duplicata. A massa de carvão ativado foi baseada em Krishnan e Aniruhan [16]. No artigo, 0,1g do adsorvente foi usado para 50 mL de solução para concentrações de mercúrio variando de 50 a 1000ppm.

As massas usadas para 250 mL de solução foram: 0,1986g (CA1) e 0,2744g (CA2). Ao final do estudo, a solução remanescente foi separada do carvão ativado por filtração em papel de filtração lenta (porosidade 2,0µm).

As penas para o estudo foram previamente preparadas segundo Aguayo-Villarreal et al. [15]. Para isso, as penas foram lavadas com detergente e enxaguadas abundantemente com água deionizada. Em seguida foram submergidas em etanol 20% v/v e novamente enxaguadas com água deionizada. Para a secagem, foram colocadas na estufa a 50°C.

No estudo de Aguayo-Villarreal et al. [15], foram utilizadas apenas as barbas como agentes adsorventes. No entanto, para esse estudo foram utilizadas tanto as barbas como o raque, a fim de aproveitar o máximo possível da pena (Figura 1 e Figura 2).

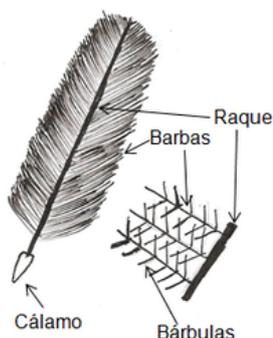


Figura 1: Partes da pena de galinha



Figura 2: Penas após a preparação

Para o estudo, as penas foram cortadas ao meio (na transversal) para garantir que dentro do erlenmeyer permanecessem totalmente submersas na solução de trabalho. A quantidade de pena também foi baseada nos mesmos autores [15]. No trabalho usado como referência foram usados 0,06g de pena para 15mL. Já para esse estudo, as massas foram iguais a 0,4132g (PN1) e 0,4274g (PN2).

Ao final do tempo de ensaio, as alíquotas das soluções foram avaliadas através do Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado (ICP-OES).

2.2. Resultados e discussão

O diagrama de especiação através do software Hydra-Medusa mostrou que para a concentração de mercúrio 1ppm (equivalente a $5 \cdot 10^{-6}$ mol/L) e cianeto 0,5ppm ($19 \cdot 10^{-6}$ mol/L) em pH 12 as seguintes espécies são formadas: $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$, HgOHCN e $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (Figura 3).

$$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{TOT}} = 5.00 \mu\text{M}$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{TOT}} = 19.00 \mu\text{M}$$

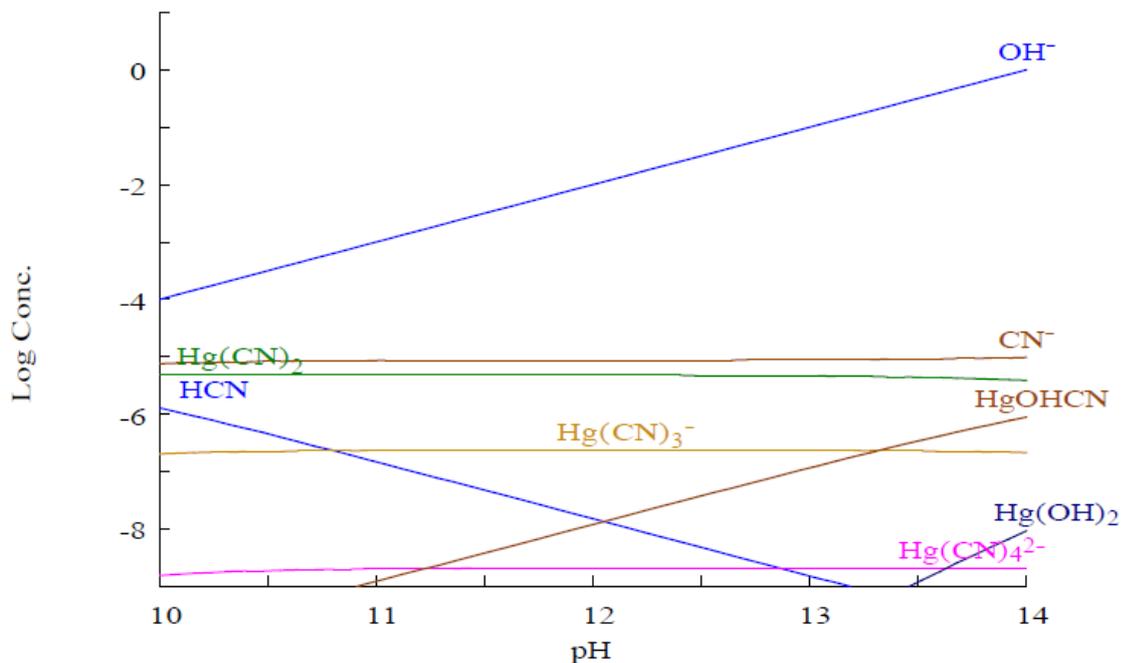


Figura 3: Diagrama de especiação para a mistura de cianeto e mercúrio nas concentrações 0,5 e 1,0ppm, respectivamente

Além dos complexos de cianeto e mercúrio, também há a indicação da presença de CN^- e HCN , as duas formas de cianeto livre. Calcula-se pelo diagrama a presença de aproximadamente 0,26ppm de cianeto livre nas condições previamente determinadas.

O resultado da análise no ICP para o ensaio de adsorção é mostrado na Tabela 1. A avaliação foi feita baseando-se na análise do mercúrio. Foi avaliado a redução de mercúrio em porcentagem e a capacidade de adsorção no equilíbrio segundo a Equação 1 [15].

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad \text{Equação 1}$$

Sendo q a capacidade de adsorção em miligrama de íons adsorvidos por grama de adsorbente (mg/g), m a massa de adsorbente (g), V o volume de solução (L) e C_o e C_e as concentrações iniciais e finais do mercúrio na solução (mg/L), respectivamente.

Tabela 1: Resultado da análise de ICP para o ensaio de adsorção usando carvão ativado e penas de galinha em porcentagem de redução de Hg e capacidade de adsorção

Ensaio	[Hg] lida (ppm)	Redução de Hg (%)	Média de redução de Hg do adsorvente (%)	q (mg/g)
Solução sintética	1	-	-	-
CA 1	0,14	86	88,5	1,09
CA 2	0,09	91		0,73
PN 1	0,13	87	83,5	0,52
PN 2	0,20	80		0,53

Para os dois adsorventes houve remoção de mercúrio. Foi considerada a remoção de mais de 80% de mercúrio para o carvão ativado e para as penas. O carvão ativado se mostrou mais adsorvente que as penas. Na média dos ensaios, o carvão ativado foi capaz de remover 88,5% do mercúrio, enquanto que as penas removeram na média 83,5%. A capacidade de adsorção para o carvão ativado também foi superior a capacidade de adsorção das penas de galinha, confirmando o melhor desempenho do primeiro adsorvente. Isso mostra que o carvão ativado possui melhor resposta para a remoção do mercúrio em comparação com as penas de galinha. Mesmo em menos quantidade em massa, o carvão ativado conseguiu remover mais mercúrio nas mesmas condições de estudo.

No entanto, quando os resultados são comparados com a resolução fornecida pelo CONAMA [17], a concentração de mercúrio total para o lançamento de efluente foi superior ao da determinada pela norma, que é de no máximo 0,01 ppm. Isso significa que nenhum dos dois adsorventes, nas condições de estudo, apresentaram remoção de mercúrio complexado suficiente. Outras condições precisam ser avaliadas em estudos futuros.

3 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir:

- As espécies formadas numa solução contendo 1 ppm de mercúrio e 0,5 ppm de cianeto são: $\text{Hg}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$, HgOHCN e $\text{Hg}(\text{CN})_2$.
- Além disso, há a formação de cianeto livre em solução, tanto na forma de HCN quanto de CN^- .
- A média de remoção do mercúrio pelo carvão ativado foi de 88,5%.
- A média de remoção de mercúrio pelas penas de galinha foi de 83,5%.
- A capacidade de adsorção do carvão ativado foi superior a capacidade de adsorção das penas de galinha para as condições de ensaio estudadas.
- No entanto, a quantidade de mercúrio removida para ambos adsorventes foi inferior a quantidade estabelecida pela resolução CONAMA, que determina concentração de mercúrio no lançamento de efluentes de no máximo 0,01 ppm.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro através da bolsa de doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro através do projeto de pesquisa 2012/51871-9.

REFERÊNCIAS

- 1 Seccatore J, Veiga MM, Origliasso C, Marin T, Tomi G. An Estimation of the Artisanal Small-Scale Production of Gold in the World. *Science of the Total Environment*, 2014;496:662–667.
- 2 Veiga MM, Baker R. *Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small-scale Gold Miners*. Vienna: GEF/UNDP/UNIDO Global Mercury Project, 2004.
- 3 UNEP - United Nations Environment Programme. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. Division of Technology, Industry and Economics (DTIE). Geneva, 2013:44.
- 4 Velasquez-Lopez PC, VeigaMM, KleinB, ShandroJ, HallK. Cyanidation of Mercury-rich Tailings in Artisanal and Small-scale Gold Mining: Identifying Strategies to Manage Environmental Risks in Southern Ecuador. *Journal of Cleaner Production*, 2011;19:1125-1133.
- 5 Drace K, Kiefer AM, Veiga MM. Cyanidation of mercury-contaminated tailings: potential health effects and environmental justice. *Current Environmental Health Reports*, 2016;3:443-449.
- 6 Meech JA, Veiga MM, Tromans D. Reactivity of mercury from gold mining activities in darkwater ecosystems. *Ambio*, 1998;27(2):92-98.
- 7 Akagi H, Malm O, Kingo Y, Harada M, Branches FJP, Pfeiffer WC, Kato H. Methylmercury Pollution in the Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 1995;175:85-95.
- 8 Grandjean P, White RF, Nielsen A, Cleary D, Santos ECO. Methylmercury Neurotoxicity in Amazonian Children Downstream from Gold Mining. *Environm. Health Perspectives*, 1999;107:587–591.
- 9 Veiga MM, Bermudez D, Pacheco-Ferreira H, Pedroso LRM, Gunson AJ, Berrios G, Vos L, Huidobro P, Roeser M. Mercury Pollution from Artisanal Gold Mining in Block B, El Callao, Bolívar State, Venezuela. In: Pirrone, N, Mahaffey, KR (Org.) *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales, Atmospheric Processes and Human Exposures around the World*. Norwell: Springer, 2005:421-450.
- 10 Brown PA, Gill SA., Allen, S. J. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 2000;34(16):3907-3916.
- 11 Tassel F, Rubio J, Misra M, Jena BC. Removal of Mercury from Gold Cyanide Solution by Dissolved Air Flotation. *Minerals Engineering*, 1997;10(8):803-811.
- 12 Hutchison AR, Atwood DA. Mercury pollution and remediation: the chemist's response to a global crisis. *Journal of Chemical Crystallography*, 2003;33(8):631-645.
- 13 Marsden J, House I. *The chemistry of gold extraction*. 2. ed. Littleton:SME, 2006.
- 14 Sousa FW, Sousa MJ, Oliveira IRN, Oliveira AG, Cavalcante RM, Fachine PBA, Neto VOS, Keukeleire D, Nascimento RF. Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. *Journal of Environmental Management*, 2009;90:3340-3344.
- 15 Aguayo-Villarreal IA, Bonilla-Petriciolet A, Hernández-Montoya V, Montes-Morán MA, Reynel-Avila HE. Batch and column studies of Zn²⁺ removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2011;167:67-76.
- 16 Krishnan KA, AnirudhanTS. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2002;B92:161-183.
- 17 CONAMA. Resolução nº430, de 13 de maio de 2011. 2011. [Online]. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. [Acesso em 06 março 2018].