

ANÁLISE DE OURO EM MINÉRIO POR DIGESTÃO ÁCIDA SEGUIDA DE
EXTRAÇÃO DE DOSAGEM POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

W.M.DINIZ¹, A.N. TARTÁGLIA², J.M.L.DRAGA³

Foram realizados testes em amostras da Mineração Morro Velho, Mineração Itajobi e Mineração Pitangui, com o objetivo de adequar e comprovar a eficiência do método de digestão ácida seguida de extração e dosagem por espectrofotometria de absorção atômica em amostras de minério. Os dados obtidos foram comparados com o método fusão/copelação/gravimetria (convencional) até então utilizado nos laboratórios da MMV. Nos estudos, levou-se em consideração tempos de análise, repetibilidade dos resultados, limite de detecção e custo do método. Baseado neste trabalho a metodologia até então empregada, de fusão, copelação e gravimetria, foi substituída pela digestão ácida na Divisão Controle de Qualidade na planta da MMV no Queiróz.

ANALYSIS OF GOLD ORES BY ACID DIGESTION FOLLOWED BY SOLVENT
EXTRACTION AND ATOMIC ABSORPTION METHOD

This work comprise a comparative study of two methods commonly utilized in analysis of precious metal: fire assay method and acid digestion followed by solvent extraction and atomic absorption method. The samples used were from Morro Velho, Itajobi and Pitangui Mines. The influence of variables: time spend for a complete analysis, detection limit, repetitive results, safety and cost was examined. Based on the results obtained for two methods, the fire assay method was changed for acid digestion method in Morro Velho Quality Control Division.

¹ Divisão Controle de Qualidade, MMV

² Divisão Controle de Qualidade, MMV

³ Divisão Controle de Qualidade/ Mineração Morro Velho, Praça do Minério, 83, Centro, Nova Lima - MG - Brasil. CEP 34000

INTRODUÇÃO

Com base em trabalhos e bibliografias sobre análises de ouro em minério por digestão ácida, seguida de extração e dosagem por espectrofotometria de absorção atômica, foram iniciados testes para otimização do método de digestão ácida com ácido clorídrico e ácido nítrico seguida de extração com 2,6 dimetil 4 heptanona com alíquotas de 330 (dióxido triclorídrico e metil de amônio) e posterior dosagem por espectrofotometria de absorção atômica para substituir o método fusão, copelação, gravimetria até então empregado nos Laboratórios da MMV.

OBJETIVO

Adequação do método de análise proposto, tendo em vista a aferição do conteúdo de ouro em diversos minérios cuja composição podem indicar procedimentos de análise distintos.

As comparações das eficiências foram em relação ao método fusão/copelação/gravimetria.

Amostras trabalhadas:

As amostras poderiam basicamente ser divididas em dois grupos :

AMOSTRAS SULFETADAS

AMOSTRAS COM BAIXO TEOR DE SULFETOS OU NÃO SULFETADAS

As amostras pertencentes ao primeiro grupo necessitam de calcinação antes da digestão ácida e as do segundo não.

Do primeiro grupo fazem parte:

Amostras do processo da planta do Queiróz (excessão feita a todas as amostras de calcinado), Mina de Faria, Mina da Bela Fama, Mina Morro da Glória, Mina de Raposos, Mina de Curabá, Mina de Bicuibo, Mina Grande.

Do segundo grupo fazem parte as seguintes amostras: Mina de Pitangui e Mina de Itajobi.

SÍNTESE DO MÉTODO (2)

A preparação de amostras para análise via digestão ácida segue o mesmo procedimento que as amostras para análise via fusão, copelação, gravimetria com o acréscimo da pulverização mais fina pois a amostra para análise via digestão ácida requer uma granulometria 80% menor que 200 mesh Tyler em todos os tipos de amostras para exposição do metal, e para algumas amostras, na análise via fusão/copelação/gravimetria aceita-se uma granulometria de até 1mm.

As amostras devem estar com uma fração aproximada de 100 g e serem homogeneizadas em lona a cada pesagem.

De princípio todas as amostras são analisadas com 10 g, isto exige um quarteamento maior de forma a facilitar a homogeneização antes da pesagem.

Durante a pesagem, procurar coletar a amostra em vários pontos.

Para amostras sulfetadas calciná-las por 30 minutos a 500°C, removendo o material de 15 em 15 minutos para eliminação dos

sulfetos, aumentando a eficiência da água régia com o urea.

No ataque usar ácido clorídrico puro para dissolver sais principalmente de ferro, por 30 minutos de 120 a 140 °C, em seguida adicionar ácido clorídrico e ácido nítrico (para formar água régia) e deixar digerindo por 60 minutos na mesma temperatura. Os reagentes usados nesta fase são comerciais.

Extraír com 2,6 dimetil-4 heptanona com 0,5% de aliquat 336 e agitar por 3 minutos no mínimo. Dosar em espectrofotômetro de absorção atômica.

DESVIO - PADRÃO E INTERVALO DE CONFIANÇA (1)

Na análise estatística do desvio-padrão usa-se a seguinte fórmula:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (X_i - M)^2}{N - 1}} \quad (1)$$

S = Desvio - padrão

X_i = Resultado obtido na determinação

M = Média dos resultados

N = Número de determinações realizadas

Para levantamento do intervalo de confiança utilizou-se a tabela "t student" considerando uma probabilidade de 95%.

A fórmula do intervalo de confiança será:

$$IC = \frac{M + tS}{N} \quad (2)$$

IC = intervalo de confiança

M = média dos resultados

t = valor da tabela em relação $N - 1$ e a 95% de probabilidade do resultado estar correto

S = desvio - padrão

N = número de determinações realizadas

Faixa de teores de ouro para estudo do desvio

de 0,05 a 3,5 g/t de Au

de 3,6 a 10 g/t de Au

de 10,1 a 25 g/t de Au

de 25,1 a 50 g/t de Au

A tabela 1 mostra os resultados de desvio, intervalo de confiança para teores variados de ouro.

O desvio-padrão e intervalo de confiança encontrados foram:

teor em g/t de Au	desvio-padrão [1]	IC	Erro padrão [2]
de 0,05 a 3,5	0,02	0,03	13%
de 3,6 a 10	0,39	0,62	9%
de 10,1 a 25	0,49	0,78	3%
de 25,1 a 50	1,48	2,35	8%

TABELA I

FAIXA DOS TEORES	TEOR DE Au EM g/t
DE 0,05 A 3,5 g/t DE Au	0.22
	0.23
	0.23
	0.24
	0.23
MÉDIA	0.23
DESVIO PADRÃO	0.01
INTERVALO DE CONFIANÇA	0.01
DE 0,05 A 3,5 g/t DE Au	1.68
	1.56
	1.79
	1.73
	1.69
MÉDIA	1.69
DESVIO PADRÃO	0.02
INTERVALO DE CONFIANÇA	0.04
DE 3,6 A 10 g/t DE Au	7.11
	7.36
	7.50
	6.42
	7.0975
MÉDIA	7.0975
DESVIO PADRÃO	0.39
INTERVALO DE CONFIANÇA	0.62
DE 10,1 A 25 g/t DE Au	24.99
	27.78
	25.28
	24.10
	25.735
MÉDIA	25.735
DESVIO PADRÃO	0.49
INTERVALO DE CONFIANÇA	0.78
DE 25,1 A 50 g/t DE Au	30.52
	28.84
	30.66
	26.60
	29.155
MÉDIA	29.155
DESVIO PADRÃO	1.48
INTERVALO DE CONFIANÇA	2.35

Em termos de repetibilidade, o método de digestão ácida é aceitável pois o maior valor de erro padrão encontrado foi de 13% e na análise por fusão/copelação/gravimetria na MMV aceita até 15%.

COMPARAÇÕES	MÉTODO	DIGESTÃO	ÁCIDA	X	MÉTODO
	FUSÃO, COPELAÇÃO, GRAVIMETRIA (1)				

Comparação de resultados

Foram considerados duas formas de teste:

*teste de inclinação (b) = teste utilizado para verificação da presença de erro que afetará diretamente todos os resultados de análise, em comparação com o método padrão. A fórmula utilizada é:

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - \sum (x)^2}$$

Onde: n - número de observações

x - método convencional (fusão/copelação/gravimetria).

y - método proposto (digestão ácida).

*teste de interseção (a) = teste utilizado para verificação de erro aditivo. Se o método analítico em questão não estiver sujeito a erros determinados a reta passará pela origem e, então (a) será igual a zero. Se obtiver um valor diferente de zero significa que o método está sujeito a um erro determinado (para cima ou para baixo).

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Onde: \bar{y} - média dos teores do método proposto.

b - inclinação.

\bar{x} - média dos teores do método convencional.

Vide comparações nas tabelas II, III, IV, V a seguir

TABELA II

MÉTODO A = FUSÃO/COPCLAÇÃO/GRAVIMETRIA
 MÉTODO B = DIGESTÃO ÁCIDA

LOCAL	AMOSTRA	MÉTODO A	MÉTODO B
M. FARIA	1	4.5	4.7
	2	9.0	9.5
	3	5.2	4.9
	4	0.3	0.5
	5	2.9	2.2
	6	6.8	5.2
	7	15.8	13.2
	8	2.1	2.2
B. FAMA	9	14.2	10.9
	10	9.7	9.8
	11	30.5	32.9
	12	11.1	9.4
	13	21.0	21.3
	14	17.0	17.6
	15	6.3	6.3
BICALHO	16	6.6	6.1
	17	3.6	3.4
	18	11.4	11.2
	19	2.0	1.8
	20	1.6	1.1
	21	0.2	0.3
	22	0.6	0.5
	23	0.7	0.7
	24	7.6	7.2
	25	0.2	0.2
M. GRANDE	26	13.8	12.9
	27	27.7	26.6
	28	10.3	9.9
	29	2.3	2.5
	30	5.3	5.0
	31	36.1	33.8
	32	7.1	8.9
	33	21.3	20.8
	34	20.4	18.0
M. GLÓRIA	35	6.3	6.3
	36	1.0	1.0
	37	7.8	7.8
	38	13.5	11.8
	39	3.2	2.5
	40	1.4	1.2
	41	11.8	12.6
	42	11.4	13.6
	INCLINAÇÃO	(b)	[3]
INTERSECÇÃO	(a)	[4]	-0.075500

TABELA III

MÉTODO A - FUSÃO/COPELAÇÃO/DRAVIMETRIA

MÉTODO B - DIGESTÃO ÁCIDA

LOCAL	AMOSTRA	MÉTODO	
		A	B
M. CUIABÁ	1	6.6	6.9
	2	6.0	5.7
	3	0.5	0.5
	4	4.2	4.7
	5	4.0	3.6
	6	1.4	1.1
	7	5.8	5.0
	8	18.5	17.3
	9	5.1	4.9
	10	23.2	23.1
	11	13.4	11.9
	12	11.3	9.2
	13	1.0	0.7
	14	21.5	20.9
	15	7.2	8.1
	16	21.8	21.0
	17	22.0	20.1
	18	12.9	14.0
	19	47.3	41.3
RAPOSOS	20	4.1	3.4
	21	5.0	4.0
	22	2.7	2.2
	23	0.2	0.1
	24	0.5	0.5
	25	0.7	0.6
	26	1.6	1.6
	27	3.0	3.2
	28	1.1	0.8
	29	1.4	1.8
	30	3.5	3.8
	31	4.0	3.8
	32	1.7	1.3
	33	0.9	1.0
	34	1.6	1.7
	35	0.8	1.1
INCLINAÇÃO	(b)	{3}	0.910148
INTERSEÇÃO	(a)	{4}	0.212437

TABELA IV

MÉTODO A = FUSÃO/COPELAÇÃO/GRAVIMETRIA

MÉTODO B = DIGESTÃO ÁCIDA

LOCAL	AMOSTRA	MÉTODO A	MÉTODO B
PITANGUI OXIDADO	1	0.2	0.3
	2	0.2	0.3
	3	0.3	0.3
	4	0.2	0.1
	5	0.5	0.4
	6	0.5	0.5
	7	2.2	2.1
	8	0.6	0.6
	9	3.0	3.1
	10	2.1	2.0
	11	1.1	1.3
	12	1.5	1.2
	13	2.1	1.9
	14	1.2	1.2
	15	1.4	1.4
	16	1.2	1.1
ITAJOBI	17	5.3	6.6
	18	1.4	2.6
	19	2.0	2.3
	20	1.3	1.6
	21	4.2	5.0
	22	2.9	3.0
	23	3.8	4.3
	24	2.2	2.3
	25	3.1	2.8
	26	5.5	5.1
	27	3.9	3.7
	28	1.8	1.6
	29	0.7	0.6
	30	2.2	2.6
	31	1.3	1.4
	32	1.4	1.3
	33	1.7	1.3
	34	2.5	2.5
	35	2.3	2.1
	36	2.1	2.2
	37	2.5	2.6
	38	3.3	3.4
	39	2.0	2.2
	40	3.8	4.4
	41	3.8	3.7
	42	2.8	3.8
	43	2.8	3.7
	44	4.1	3.7
	45	0.5	0.7

Continuação da TABELA IV

LOCAL	AMOSTRA	MÉTODO A	MÉTODO B
		46	5.6
		47	3.0
		48	3.2
		49	1.7
		50	1.9
		51	6.5
		52	2.6
			4.7
			2.6
			2.3
			1.3
			2.1
			6.5
			2.5
INCLINAÇÃO	(b)	[3]	1.058914
INTERSEÇÃO	(a)	[4]	-0.03698

TABELA V

MÉTODO A = FUSÃO/COPELAÇÃO/GRAVIMETRIA

MÉTODO B = DIGESTÃO ÁCIDA

LOCAL	AMOSTRA	MÉTODO A	MÉTODO B
16.03.92			
DIÁRIA QUEIRÓZ			
AL.SILO	A	1	8.43
	B	2	7.90
	C	3	8.23
AL.MOZ	A	4	7.34
	B	5	7.70
	C	6	7.00
O/FHIDRO	A	7	6.30
O/FHIDRO	B	8	6.18
O/FHIDRO	2	9	4.10
ESP.GRAV.		10	7.52
AL.LIX.RAO		11	4.50
ASIR		12	25.67
CONC.COMP.		13	33.17
CALC.1		14	38.03
AL.ADS.CAL		15	3.26
REJ.ADS.	A	16	1.17
CAL.	B	17	1.17
	C	18	1.14
REJ.FLOT.	A	19	0.22
	B	20	0.45
	C	21	0.34
REJ.ADS.	A	22	0.58
RAP.	B	23	0.43
	C	24	0.56
AL.LIX.RAP		25	0.84
			8.45
			8.49
			9.05
			7.91
			5.99
			7.21
			6.35
			6.82
			4.46
			7.08
			4.88
			34.80
			32.05
			39.04
			2.66
			1.83
			1.69
			1.67
			0.23
			0.41
			0.31
			0.60
			0.39
			0.56
			0.87
INCLINAÇÃO	(b)	[3]	1.074460
INTERSEÇÃO	(a)	[4]	-0.09323

Interpretação dos resultados

Os resultados obtidos para a interseção apontam para valores tendendo para a origem do gráfico. Variação média de somente 10%.

Os resultados obtidos para inclinação indicam uma tendência de extração de 100% do ouro extraído pelo método fusão/copelação/gravimetria que são acusados no método digestão ácida com variação máxima de 4- 10%.

COMPARAÇÃO DE CUSTOS

A tabela Vi demonstra a comparação de custo efetuada entre os dois métodos com relação a produção, mão de obra envolvida e reagentes por mês.

Do ponto de vista de custo podemos concluir que o método digestão ácida é o mais viável pois possui um custo por determinação 25% menor que o fusão/copelação/gravimetria.

	Fusão/copelação/ fusão	Digestão ácida
DETERMINAÇÃO/HOMEM DIA ----->	32	-----> 25
CUSTO POR DETERMINAÇÃO (US\$/DET) ----->	1,38	-----> 1,03

TABELA VI

	FUSÃO/ COPELAÇÃO/ GRAVIMETRIA			DIGESTÃO ÁCIDA		
	UNID.	QTD.	US\$/MES	UNID.	QTD	US\$/MES
PRODUÇÃO	det/mes	8448	11633	det/mes	9300	9609
MÃO DE OBRA	H	12	5718	H	17	7115
REAGENTES						
argamassa	kg	2000	612			
chamote	kg	500	254			
argila	kg	990	254			
magnesia	kg	1000	383			
cimento	sc	6	30			
disco pulverizador	un	2	578	un	2	578
Ácido nítrico	l	15	125			
litargírio	kg	450	743			
bórax	kg	550	568			
carbonato de sódio	kg	650	364			
fubá	kg	60	12			
fluorita	kg	10	3			
resistência						
pyro fusão	un	2.25	529			
pyro copelação	un	0.67	334			
meci fusão	un	0.50	131			
meci copelação	un	3.00	958			
farinha de osso	kg	50	30			
ác. clorídrico com.				kg	715	229
ác. nítrico com.				kg	150	92
DIBK				l	54	386
aliquat 330				l	1.08	32
erlenmayer				un	70	258
tubo e pipetas				un	50	21
lâmpada de ouro				un	1	1451 *
lâmpada de deutério				un	1	1304 *
acetileno				kg	9	88.27
custo total de reagentes			5914			2494

*US\$/ano

Segurança (3),(4),(5)

MÉTODO FUSÃO, COPELAÇÃO, GRAVIMETRIA

Agente tóxico mais expressivo no método: Chumbo

Toxicologia: O chumbo e seus compostos minerais podem provocar uma intoxicação conhecida como saturnismo.

Pode-se ter 03 formas de intoxicação:

*Pela via respiratória do chumbo em pó fino e principalmente dos vapores.

*Por penetração digestiva do pó mais grosso, podendo ficar nos dedos e por bebidas ou alimentos contaminados.

*Na absorção cutânea, quando a pele esta lesada.

O chumbo absorvido é geralmente eliminado por vias naturais, entretanto uma parte pode acumular-se nas vísceras ou nos ossos.

As manifestações clínicas do saturnismo profissional, normalmente, vem precedidas de um período mais ou menos grande de impregnação saturnina latente e essencialmente biológica, este estado, geralmente reversível, pode ser detectado através de exames, que devem ser feitos constantemente.

A impregnação é cumulativa, exige acompanhamento médico constante, pois pode evoluir-se ao saturnismo (cólicas, constipação, aumento da hipertensão arterial), anemia moderada, hemácias com granulações basófeas, paralisia dos pequenos músculos da mão. O começo pode ser progressivo ou brusco, no caso de brusco causa a flexão da mão.

Problema renal provocado pelo chumbo são a nefrite asotêmica ou hipertensiva e encefalopatia saturnina (intoxicação cerebral) raramente encontrada em ambiente industrial .

De acordo com NR-15 anexo 11 quadro 1 , o limite de tolerância no ar é de $0,1 \text{ mg/m}^3$ e o grau de insalubridade é máximo

MÉTODO DIGESTÃO ÁCIDA

Agente tóxico mais expressivo no método: 2,6 dimetil 4 heptanona (diisobutilcetona-DIBK).

Toxicologia: Em questão de segurança este é um produto INFLAMÁVEL.

A penetração no organismo se dá essencialmente por inalação e via cutânea.

Os vapores são irritantes para as mucosas nasais, oculares e o sistema respiratório. Possuem efeito narcótico, síndrome cerebral (náuseas, enjôo, dor de cabeça, tonteira) quando em concentrações elevadas.

Por contato repetido ou prolongado do líquido na pele, pode produzir dermatoses.

De acordo com NR-15 anexo 11 quadro 1 (limite de tolerância no ar) é de 450 mg/m^3 e o grau de insalubridade é considerado de grau méd. b.

Com relação a toxicologia podemos concluir que o método proposto é o mais viável pois possui grau de toxidez menor que o convencional.

CONCLUSÃO

O método de digestão ácida apresentou repetibilidade e resultados analíticos estatisticamente aceitáveis em relação ao método fusão/copelação/gravimetria, além da metodologia apresentar menor grau de toxicidade e custo de 25% menor, sendo portanto mais indicada para análise de ouro nos minérios estudados.

Baseado neste trabalho, a partir de Outubro de 81 a Divisão de Controle de Qualidade introduziu este procedimento em seu laboratório na Planta do Queiróz.

REFERÊNCIAS

- (1) Ohlweider O.A, Erros e tratamento dos dados analíticos, Química Analítica Quantitativa, 1o. volume, 3a. edição, Rio de Janeiro, 1984, pp 249 a 269
- (2) Silva H.J., Graças M.R.S.S., Borges A.M., Comparação de resultados analíticos na determinação de ouro por fusão copelação gravimetria, fusão copelação absorção atômica e digestão ácida seguida de extração e absorção atômica, 1o simpósio do Grupo Anglo American Sul Americana, Nova Lima, 1989, pp 1 a 22.
- (3) Villalón A., Mondós A., Cloro ,Metil etil cetona, metil isobutilcetona, Contaminacion Ambiental, editora JIMS, 3a. edição, Barcelona, Espanha, 1974, pp 292 a 297 ,171 a 175,342 a 345.
- (4) Parkes W., Non-metallic gases, Occupational Lung Disorders, 2a. edição, Inglaterra, 1982 ,pp 474 a 480.
- (5) Atlas, NR-15-anexo 11-quadro 1, Segurança e Medicina do trabalho, 3a. edição, São Paulo, 1985, pp 180.