

ANÁLISE DE OURO E COBRE EM SOLUÇÕES DE TIOSSULFATO AMONICAL UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Rosana Ravaglia, Marcos Bella Cruz Silva, Olavo Barbosa Filho

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Marques de São Vicente, 225 - Gávea - Rio de Janeiro - Brasil - ravaglia@dcm.puc-rio.br

RESUMO

As condições operacionais para a lixiviação de ouro pelo tiossulfato são semelhantes àsquelas do processo de cianetação, ou seja, pH alcalino ($\cong 10$) e utilização do oxigênio (ar) como agente oxidante. Por outro lado, o tiossulfato pode ser utilizado em minérios ou concentrados com alto teor de cobre. Estes minérios são refratários à cianetação, enquanto que a presença de cobre é indispensável na lixiviação com tiossulfato. Estas lixívias são soluções muito complexas que contêm espécies como $S_2O_3^{2-}$ livre, os complexos de cobre(II) com amônia, cobre (I) com amônia e tiossulfato, além dos complexos de ouro(I) com tiossulfato e amônia. O objetivo do presente trabalho foi verificar a viabilidade analítica na determinação da concentração de ouro ($\lambda = 242,8\text{nm}$) e cobre ($\lambda = 324,8\text{nm}$) nesta matriz.

Os elementos foram analisados através de espectrometria de absorção atômica com chama de acetileno. Devido à complexidade da solução, várias técnicas foram testadas e a utilização de uma matriz com diluição adequada proporcionou resultados consistentes. Com o intuito de verificar a sensibilidade do instrumento

foi determinado o limite mínimo de detecção dos elementos nesta matriz. Os resultados obtidos foram de 0.02mg/L de cobre e 0.06 mg/L de ouro. Um estudo estatístico nas amostras analisadas, com 95% de confiabilidade, apresentou um erro de aproximadamente 1,9% e 1,3% para o ouro e o cobre, respectivamente.

Os resultados obtidos mostraram que a espectrometria de absorção atômica, aliada aos procedimentos analíticos desenvolvidos, mostrou ser um método viável para análise de ouro e cobre nestas soluções.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos considerável atenção tem sido dada aos lixiviantes alternativos. Uma das

principais motivações são os problemas ambientais relacionados com o cianeto, especialmente nas novas plantas de extração de ouro. Entre os lixiviantes mais estudados estão a tiouréia, o tiocianato, o tiossulfato, os halogenetos, etc (Sparrow e Woodcock, 1995). O tiossulfato parece ser o agente lixiviante mais promissor, dentre os reagentes revisados na literatura. Entre as suas potenciais aplicações inclui-se o tratamento de minérios ou concentrados com alto teor de cobre. Tais minérios são sabidamente refratários à cianetação, enquanto que a presença do cobre é não só tolerada mas indispensável na lixiviação com tiossulfato (Tozawa et al., 1981).

Outro aspecto relevante do tiossulfato é o fato de operar nos mesmos valores de pH da cianetação e, além disto, utilizar o O_2 (ar) como agente oxidante. Estas características, do ponto de vista das rotas de processamento investigadas, conferem grande similaridade entre o cianeto e o tiossulfato, similaridade esta que aumenta as eventuais chances de aplicação industrial do tiossulfato como reagente para extração de ouro.

As lixívias utilizadas são soluções complexas que contêm espécies como $S_2O_3^{2-}$, complexos de Cu(II) com amônia, Cu(I) com amônia e tiossulfato, além dos complexos de Au(I) com tiossulfato e amônia. A faixa de concentração de tiossulfato e amônia nas soluções de lixiviação, segundo a literatura (Barbosa-Filho *et al.*, 1994), são as seguintes: $[S_2O_3^{2-}] =$ de 0,25 a 0,6 mol/L; $[NH_3] =$ de 0,3 a 0,7 mol/L.

A complexidade destas lixívias e o número reduzido de artigos e referências bibliográficas sobre a análise de ouro e cobre nessas soluções dificultaram o início dos estudos.

Após a preparação da solução de tiossulfato amoniacal foi observado a formação de precipitados nas amostras. Isto se deve à pouca estabilidade do tiossulfato, que em solução pode formar diversas espécies, tais como: enxofre coloidal ou sulfeto cúprico (Jun Li *et al.*, 1995).

A análise de ouro e cobre dessas soluções utilizando os procedimentos normais do método de espectrometria de absorção atômica não apresentou resultados consistentes. Portanto, o objetivo do presente

trabalho foi estabelecer um procedimento analítico confiável para análise de ouro e cobre em soluções de tiosulfato amoniacal.

Fundamentos da espectrometria de absorção atômica

O princípio da espectrometria de absorção atômica é baseado no fato de que átomos no estado fundamental absorvem radiação luminosa de uma energia particular. A luz de um determinado comprimento de onda irradia através de uma célula (chama, forno de grafite) e é absorvida por átomos no estado fundamental. A quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração dos átomos não excitados, possibilitando assim a quantificação dos elementos presentes na amostra.

A utilização de fontes de radiação luminosa especiais, tais como, lâmpadas de descarga de cátodo oco e lâmpada de descarga EDLs (Electrodeless Discharge Lamps) aliados a seleção cuidadosa dos comprimentos de onda através de monocromadores de alta dispersão, aumentam a capacidade analítica e contribuem para uma maior credibilidade dos resultados.

A relação de linearidade entre absorvância e concentração é definida pela Lei de Beer (Ohlweiler, 1976):

$$A = abc$$

onde: A = absorvância

a = absorvidade

b = comprimento do percurso ótico

c = concentração da espécie absorvente

Esta linearidade tem que ser obedecida para que os resultados das análises sejam confiáveis.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram preparadas usando-se padrão de ouro em solução aquosa. O tiosulfato foi adicionado como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a amônia como NH_4OH com dosagem nominal de 30% v/v e o cobre como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A ordem de adição dos reagentes na preparação da solução amoniacal de tiosulfato, contendo cobre, teve um papel importante na estabilidade da lixívia produzida. A maneira mais adequada para preparação da solução lixivante consistiu na dissolução do tiosulfato de sódio pentahidratado em água destilada e deionizada,

adição de amônia e por último adição do sulfato de cobre.

As análises foram desenvolvidas em um Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS), Perkin Elmer, modelo 3300, de feixe duplo.

No presente trabalho, a fonte de radiação luminosa utilizada foi a lâmpada de descarga de cátodo oco. As condições operacionais do equipamento são descritas na Tabela I, abaixo.

Tabela I: Condições operacionais (Perkin Elmer,1994).

Elemento	λ (nm)	Slit (nm)	Faixa Linear (mg/L)	Chama
Cobre	324,8	0,7	5,0	Ar-Acetileno
Ouro	242,8	0,7	50,0	Ar-Acetileno

As amostras foram analisadas através de uma curva de calibração que foi construída, partindo-se de concentrações de cobre e ouro conhecidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As dificuldades encontradas juntamente com as ações corretivas propostas para as análise de cobre e ouro, foram as seguintes:

Cobre

Dificuldades

- A solução de tiosulfato amoniacal apresentou precipitados, provavelmente de sulfeto de cobre, e baixa estabilidade não podendo ser estocada, mesmo com refrigeração.
- A filtração dos precipitados e a posterior análise das alíquotas não apresentaram resultados satisfatórios, mesmo utilizando uma matriz idêntica, ou seja, em meio tiosulfato amoniacal, para amostras e padrões.
- A expansão da escala utilizando padrões na faixa de 0,00 (branco) a 15,00 mg/L, apresentaram resultados razoáveis para valores próximo do limite superior. Quando estes valores se encontravam abaixo de 5,00 mg/L, os resultados obtidos indicavam um percentual de erro muito alto, comparados com amostras/referência, de concentrações de cobre conhecidas.

Ações corretivas implementadas

- As alíquotas sofreram primeiramente diluições, de 1:10, com água destilada e deionizada e em seguida foram condicionadas em baixa temperatura.
- No momento da análise, as alíquotas foram diluídas 20 vezes (1:20), totalizando uma diluição de 200 vezes.
- Os padrões utilizados na curva de calibração, não linear, foram 0,00 (branco); 5,00; 15,00 mg/L, todos dissolvidos em água destilada e deionizada.
- Os resultados encontrados para as alíquotas, abaixo de 5,00 mg/L , que apresentavam erros percentuais significativos, eram analisados novamente, baseados em outra curva de calibração linear, utilizando-se padrões: 0,00(branco) – 5,00 mg/L, dissolvidos em água destilada e deionizada.
- O limite mínimo de detecção encontrado para o cobre, foi de 0,02 mg/L.

A tabela II, mostra alguns resultados obtidos:

Tabela II: Resultados obtidos nas análises de cobre, com 95% de confiabilidade.

Teste	Média (g/L)	Dsv. Pd.	Int. Conf.	%Erro
1	1,43	0,006	0,005	0,32
2	1,33	0,003	0,002	0,15
3	1,31	0,005	0,003	0,25
4	0,99	0,001	0,001	0,07
5	0,82	0,013	0,010	1,21

Ouro

Dificuldades

- A solução de tiosulfato amoniacal apresenta os mesmos precipitados referidos acima.
- A filtração dos precipitados e análise posterior das soluções não apresentaram resultados satisfatórios quando foram utilizadas as mesmas condições de matriz, em meio tiosulfato amoniacal, para amostras e padrões.
- A expansão de escala utilizando padrões, com limite máximo de 50,00 mg/L, em matriz de tiosulfato amoniacal, apresentou resultados, pouco satisfatórios, para as alíquotas analisadas nas mesmas condições de matriz, quando comparadas com as amostras/referências de concentrações de ouro conhecidas.

Ações corretivas propostas

- As alíquotas analisadas sofreram uma diluição de 1:10, com água destilada e deionizada.
- Os padrões utilizados na curva de calibração não linear, foram preparados com a matriz de tiosulfato amoniacal diluída 10x em água destilada e deionizada.
- Os padrões utilizados foram os seguintes: 0,00(branco), 0,25, e 1,00 mg/L, dissolvidos em matriz diluída 10x de tiosulfato amoniacal.
- O limite mínimo de detecção encontrado para o ouro, na matriz de tiosulfato amoniacal diluída 10x foi de 0,06 mg/L.

A tabela III, mostra alguns resultados obtidos:

Tabela III: Resultados obtidos nas análises de ouro, com 95% de confiabilidade.

Teste	Média (mg/L)	Dsv. Pd.	Int. Conf.	%Erro
1	4,59	0,083	0,061	1,33
2	5,81	0,069	0,051	0,87
3	5,08	0,086	0,063	1,24
4	3,46	0,089	0,065	1,88

Após as ações corretivas propostas acima as amostras puderam ser analisadas com mais credibilidade como mostram os resultados das Tabelas II e III. Contudo, a reprodutibilidade dos resultados somente foi conseguida nas amostras devidamente diluídas e estocadas por no máximo 5 dias sob refrigeração.

CONCLUSÕES

A simplicidade das ações corretivas viabilizam o monitoramento de cobre e ouro, provenientes de soluções oriundas de pesquisas desenvolvidas na área de recuperação de metais e em análises ambientais. Este procedimento atende a determinação das agências ambientais, para que os elementos presentes, preferencialmente, sejam monitorados e analisados com um único preparo de amostras.

A relação custo – benefício também é um fator incentivador, à medida que reduz o custo final das análises, diminui o tempo de resposta dos resultados e restringe gastos desnecessários com acessórios para os equipamentos.

Portanto, este estudo mostrou a viabilidade das análises de cobre e ouro em matriz de tiosulfato amoniacal, baseados na metodologia proposta.

Este trabalho é parte de um estudo maior relacionado com os processos de extração de ouro em meio alcalino usando solução de tiosulfato amoniacal, que constitui um dos projetos atualmente em desenvolvimento no Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia (DCMM), da PUC-Rio.

REFERÊNCIAS

- Barbosa-Filho, O., Trindade, R.B.E. e Araújo, R.V., Contribuição ao estudo da dissolução de ouro pelo tiosulfato: um estudo com disco rotativo, Anais do 49º Congresso Anual da ABM, vol.4, p.265-279, São Paulo, Brasil, 1994.
- Jun Li; Miller, J. D.; Wan, R. Y. e Vier, M.; "The ammoniacal system for precious metal recovering"; Proc. XIX International Mineral Processing Congress; vol. 4; Colorado; USA, 1995.
- Ohlweiler, O. A., Química analítica quantitativa, vol.3, 1039pp., 2ª edição, editora LTC, 1976.
- Perkin Elmer, Analytical Methods for Absorption Spectrometry, p. 299, 1994.
- Sparrow, G. J.; Woodcock, J. T., Cyanide and other lixivants leaching systems for gold with some practical applications, In: Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, vol. 14, p. 193-247, 1995.
- Tozawa, K.; Inui, Y.; Umetsu, Y., Dissolution of gold ammoniacal thiosulphate solution, TMS Paper Selection, A81-25, The Metallurgical Society of AIME, February 1981.