



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
Grupo de Pesquisa em Química Analítica



JORGE TADEU DE FREITAS

AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS ALTERNATIVOS PARA
DETERMINAÇÃO DE OURO E PRATA EM AMOSTRAS COM ALTO TEOR
DE COBRE EMPREGANDO ICP OES

Salvador
2010

JORGE TADEU DE FREITAS

**AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS ALTERNATIVOS PARA
DETERMINAÇÃO DE OURO E PRATA EM AMOSTRAS COM ALTO TEOR
DE COBRE EMPREGANDO ICP OES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção de título de Doutor em Química, área de concentração em Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn

Salvador, Bahia, março de 2010

F866 Freitas, Jorge Tadeu de.

Avaliação de procedimentos alternativos para determinação de ouro e prata em amostras com alto teor de cobre empregando ICP - OES. / Jorge Tadeu de Freitas. - 2010.

106f. : il.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria das Graças Andrade Korn.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2010.

1. Espectrometria de absorção atômica. 2. Metalurgia. 3. Copelação - método. 4. Fusão - método. 5. Prata. 6. Ouro. 7. Cobre. I. Korn, Maria das Graças Andrade. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. II. Título.

CDU: 543.42


TERMO DE APROVAÇÃO

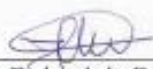
JORGE TADEU DE FREITAS

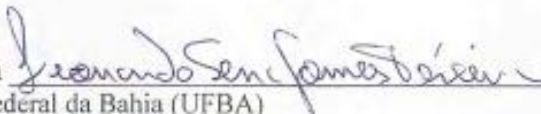
AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS ALTERNATIVOS PARA DETERMINAÇÃO DE OURO E PRATA EM AMOSTRAS COM ALTO TEOR DE COBRE EMPREGANDO ICP OES

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Paula Silveira Paim 
Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores 
Doutorado em Engenharia de Minas Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Universidade Federal de Santa Maria

Profa. Dra. Jacira Teixeira Castro 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn – Orientadora 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 31 de março de 2010.

Tudo que deve ser feito, merece que se faça bem feito!

Autor Desconhecido.

AGRADECIMENTOS

A professora Dra Maria das Graças A. Korn, pela orientação, competência, dedicação, compreensão e acima de tudo pela amizade.

Ao meu chefe, engenheiro Msc. José Umberto B. Moreira, pelo apóio e incentivo.

Aos colegas químicos José Maria, Fátima e Reinaldo pelo apoio, incentivo e amizade.

Às técnicas Mônica, Laurecy e Michi, Jucíla e ao técnico Ednilson pela colaboração.

Agradecimento especial aos técnicos Everaldo e Baptista pela grande colaboração, competência e amizade.

Aos laboratoristas Aloísio, Fernando, Souza, Moisés e Rafael.

Ao nosso ex-estagiário da UFBA e hoje químico, Pedro Henrique, pela colaboração.

Ao engenheiro Dr. Carlos Serna, chefe da Divisão de Tecnologia e Processos Metalúrgicos da Paranapanema S.A., pela colaboração e incentivo.

A bibliotecária Deusinete e seus colaboradores do setor de documentação da Paranapanema S.A. por parte da bibliografia fornecida.

Aos amigos Fernando e Paulo do laboratório da Bahia Pulp S.A. por disponibilizar o Forno Mufla de micro-ondas para realização deste trabalho.

Aos meus professores doutores da pós-graduação que com seus ensinamentos contribuíram para realização deste trabalho: Maria das Graças A. Korn, Celso Spínola,

Vânia Campos, Sérgio L. Ferreira, Pedro Afonso, Jailson B. Andrade, Tânia Tavares e aos professores visitantes Bernard Welz (UFSC) Slanina (Holanda).

Mais uma vez aos doutores Celso Spínola e Pedro Afonso pela participação e contribuição no Exame de Qualificação.

Ao professor Dr. Érico M. M. Flores, membro da banca do meu exame de mestrado, pelo incentivo para continuação nesta linha de pesquisa.

Aos colegas de pós-graduação pela amizade e ensinamentos transmitidos nos seminários e pela convivência.

Aos colegas da Paranapanema S.A. que torceram pelo sucesso deste trabalho.

As bibliotecárias Alice e Ana do Instituto de Química pelo apoio e amizade.

Ao secretário do departamento de pós-graduação, Cristóvão e seu auxiliar Paulo pelo apoio.

Ao Instituto de Química da UFBA pela estrutura e qualidade oferecidos.

A Paranapanema S.A. pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

Aos meus pais, José de Freitas (in memorian) e Neusa M. Freitas, pelo exemplo.

Aos meus irmãos, Amélia, Neuza, Lília, Freitas e Patrícia, pelo incentivo.

Aos filhos, George, Jordi, Victória e Victor, pelo amor e compreensão.

À esposa Jucília, pelo incentivo, amor e compreensão.

RESUMO

A determinação precisa de ouro e prata é particularmente requerida na comercialização de materiais utilizados na Metalurgia do cobre, como concentrados de minérios, sucatas e produtos metalúrgicos como: cobre revert, cobre blister, anodos de cobre, etc. O método de Fusão e Copelação (Fire Assay) é considerado o mais confiável para a separação e pré-concentração de Au e Ag e o mais aceito no comércio internacional do cobre. Neste método, a amostra é fundida com um fluxo apropriado de reagentes, de acordo com a sua composição química ou mineralógica, para decompor a matriz e transformá-la em uma fase de silicatos, enquanto os metais nobres são solubilizados em um metal formando uma liga, sendo chumbo o mais usado. A temperatura de fusão geralmente está na faixa de 1000 a 1200 °C. Esta tese buscou os seguintes objetivos: desenvolver procedimento alternativo empregando digestão ácida e quantificação por ICP OES para determinação de Au e Ag em amostras com alto teor de cobre, que requer separação prévia do cobre tornando ainda mais laborioso o método de Fire Assay (FA), além de propor melhorias para este método, como: o uso de nova mistura de fundentes visando baixar a temperatura de fusão, uso de cobre para solubilizar os metais nobres para formação da liga em substituição ao chumbo e o emprego de Forno Mufla por micro-ondas na etapa de copelação. Os resultados da pesquisa mostraram que é possível introduzir melhorias mais simples e econômicas que a obtida na automação da técnica de FA, como a redução da temperatura do forno pela simples adição do reagente carbonato de potássio que possibilita a utilização de menores temperaturas no processo de fusão e o uso de forno mufla de micro-ondas como alternativa aos fornos elétricos convencionais. Com o desenvolvimento de método alternativo para a determinação direta de Au e Ag em amostras de cobre metálico por ICP OES, com o mesmo nível de exatidão e precisão que o método de FA, porém com menor custo e tempo de análise, este trabalho abre perspectivas para pesquisa visando a substituição do Pb, um elemento tóxico, pelo cobre, um metal reciclável, na solubilização dos metais nobres e formação da liga no método de FA, para aplicação na Metalurgia de cobre.

Palavras chave: Metalurgia, cobre, ouro, prata, chumbo, Fusão, Copelação, Fire Assay.

ABSTRACT

Precise determination of gold and silver is particularly required in the marketing materials used in the metallurgy of copper, such as ore concentrates, scrap and metallurgical products like: revert copper, copper blister, copper anodes, etc.. The method of Fusion and Cupellation (Fire Assay) is considered the most reliable for the separation and preconcentration of Au and Ag and more accepted in the international trade of copper. In this method, the sample is fused with an appropriate flow of reagents, according to their chemical composition and mineralogy, to decompose the matrix and transform it into a phase of silicates, while the noble metals are dissolved in a metal forming an alloy, and lead the most used. The melting temperature is usually in the range 1000-1200 °C. This thesis has sought the following objectives: to develop an alternative procedure using acid digestion and quantification by ICP OES for the determination of Au and Ag in samples with high copper content, which requires previous separation of the copper making it even more laborious method of Fire Assay (FA), and propose improvements to this method, such as the use of new blend of flux in order to lower the melting temperature, use of copper to solubilize noble metals to form alloy to replace lead and employment Muffle oven microwave in step cupellation. The survey results showed that improvements can be made simpler and more economical than the one obtained in the automation of the technique of FA, such as reducing the oven temperature by the simple addition of the potassium carbonate that allows the use of lower temperatures in the melting process muffle furnace and the use of microwave as an alternative to conventional electric ovens. With the development of alternative method for the direct determination of Au and Ag in samples of metallic copper by ICP OES, with the same level of accuracy and precision that the method of FA, but with less cost and time of analysis, this work opens perspectives for research aimed at the substitution of Pb, a toxic element for copper, a metal recycled, the solubilization of metals and alloy formation in the FA method, for application in the metallurgy of copper.

Keywords: Metallurgy of copper, gold, silver, lead, fusion, cupellation, Fire Assay.

SUMÁRIO

I	LISTA DE TABELAS	
III	LISTA DE FIGURAS	
VI	LISTA DE ABEVIATURAS E SIGLAS	
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	A PRODUÇÃO DE COBRE NO BRASIL	6
1.2	DETERMINAÇÃO DE Au E Ag EM MATERIAIS RICOS EM COBRE	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1	O MÉTODO DE FIRE ASSAY	9
2.2	MÉTODOS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E SEPARAÇÃO DE Au E Ag	15
2.3	DIGESTÃO DE AMOSTRAS POR RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	18
2.4	COLETORES ALTERNATIVOS AO CHUMBO	19
2.5	A AUTOMAÇÃO DO MÉTODO DE FIRE ASSAY	22
2.6	TECNOLOGIA LIMPA	25
2.7	TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS	27
2.8	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	29
3	PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1	AMOSTRAS	33
3.2	REAGENTES	33
3.3	EQUIPAMENTOS	33
3.4	ESTUDO PARA VERIFICAR INFLUÊNCIA DA AMOSTRAGEM NA DETERMINAÇÃO DE OURO E PRATA EM AMOSTRAS DE ANODO DE COBRE	36
3.5	AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA DIGESTÃO DE COBRE METÁLICO	37
3.6	DETERMINAÇÕES DE OURO E PRATA EM COBRE METÁLICO	38
3.6.1	Seleção de linhas analíticas de trabalho	40
3.6.2	Seleção dos parâmetros de trabalho no ICP OES	41
3.6.3	Avaliação da exatidão do método para determinação de Au e Ag em amostras de cobre	42
3.6.4	Digestão em forno de micro-ondas	43

3.7	ESTUDOS VISANDO MELHORIAS DA TÉCNICA DE FIRE ASSAY	45
3.7.1	Estudo visando à redução da temperatura de fusão	45
3.7.2	Emprego de forno mufla por micro-ondas na etapa de Copelação	47
3.7.3	Uso de cobre como coletor dos metais preciosos	48
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	50
4.1	INFLUÊNCIA DA AMOSTRAGEM NA DETERMINAÇÃO DE Au E Ag EM AMOSTRAS DE ANODO DE COBRE	50
4.2	AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA DIGESTÃO DA AMOSTRA	53
4.3	DETERMINAÇÃO DE OURO E PRATA EM COBRE METÁLICO	56
4.3.1	Seleção de linhas analíticas de trabalho	57
4.3.2	Avaliação da robustez	61
4.3.3	Avaliação do efeito da potência da radio frequência do ICP OES	63
4.3.4	Efeito da Vazão do Gás de Nebulização	65
4.3.5	Efeito da velocidade de bombeamento sobre a curva de calibração	70
4.3.6	Definição dos parâmetros operacionais do ICP OES	72
4.4	AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Au E Ag EM AMOSTRAS DE COBRE	72
4.4.1	Resultados para a digestão em placa de aquecimento	72
4.4.2	Resultados para a digestão em forno de micro-ondas	73
4.5	FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Au E Ag EM AMOSTRAS DE COBRE	77
4.5.1	Limites de detecção e quantificação	77
4.5.2	Sensibilidade e Linearidade	79
4.6	ALTERNATIVAS PARA MELHORIAS NA TÉCNICA DE FIRE ASSAY	81
4.6.1	Redução da temperatura de fusão	82
4.6.2	Avaliação da exatidão do procedimento de Pb-FA com uso de $K_2CO_3 + Na_2CO_3$	83
4.6.3	Emprego de Forno Mufla por Micro-ondas	89
4.6.4	Uso de cobre como coletor dos metais preciosos	90
5	CONCLUSÕES	96
6	PERSPECTIVAS	98
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição típica do concentrado sulfetado de cobre	3
Tabela 2	Principais reações no processo de eletrólise do cobre	4
Tabela 3	Reações secundárias que ocorrem no processo de eletrólise do cobre.	4
Tabela 4	Composição típica da lama anódica de cobre produzida na Bahia.	5
Tabela 5	Parâmetros de especificação técnica dos ICP OES	35
Tabela 6	Parâmetros operacionais dos equipamentos de ICP OES	35
Tabela 7	Experimento para digestão de amostras de anodo de Cu por dissolução ácida	38
Tabela 8	Soluções de trabalho para estudo de linhas analíticas de Au e Ag	41
Tabela 9	Composição da amostra CRM CUAR1, em relação aos valores certificados.	42
Tabela 10	Composição da amostra CRM CUAR1, em relação aos valores não certificados	42
Tabela 11	Programação do Forno de micro-ondas para digestão de amostra de anodo de cobre	43
Tabela 12	Fluxos de reagentes para fusão de amostra e branco a 920° C.	48
Tabela 13	Condições experimentais usadas para teste de Cu como coletor	48
Tabela 14	Composição das amostras usadas nos testes de Cu-FA	49
Tabela 15	Observações sobre digestão de amostra de anodo com diversos ácidos e misturas.	54
Tabela 16	Comparação das intensidades de radiação dos elementos Au e Ag em amostra de cobre em variadas matrizes e concentrações medidas no ICP OES.	56
Tabela 17	Estudo de robustez no Equipamento 1, na ausência e presença da matriz de cobre (10000 mg L ⁻¹).	62
Tabela 18	Estudo de robustez no Equipamento 2, na ausência e presença de matriz de cobre (10000 mg L ⁻¹).	63
Tabela 19	Parâmetros operacionais para determinação de Au e Ag por ICP OES em amostras de cobre	72

Tabela 20	Resultados de análise do CRM CUAR1 com digestão da amostra em placa de aquecimento	73
Tabela 21	Resultados de análise do CRM CUAR1 com digestão da amostra em forno de microondas.	74
Tabela 22	Resultados de análise do CRM CUAR-1 com digestão da amostra com adição de H ₂ O ₂ em forno de micro-ondas com cavidade (n=3).	75
Tabela 23	Resultados de análise do CRM CUAR-1 por FA e Gravimetria. (n=3, IC = 95 %).	76
Tabela 24	Comparação entre digestão de amostra de anodo de cobre em chapa de aquecimento e forno de micro-ondas usando H ₂ O ₂ .	76
Tabela 25	Resultados de análise do CRM CUPD-1 com digestão da amostra com adição de H ₂ O ₂ em forno de microondas	77
Tabela 26	Resultados do LD e LQ com branco da amostra para determinação de Au e Ag em amostra de cobre por MW / ICP OES	78
Tabela 27	Resultados do LD e LQ com adição de analito para determinação de Au e Ag em amostra de cobre por MW / ICP OES (n = 10)	79
Tabela 28	Comparação de médias dos resultados para Au e Ag em amostra de cobre, para os métodos convencional e o proposto neste trabalho.	82
Tabela 29	Validação método proposto com CRM de concentrado de cobre da CANMET	83
Tabela 30	Resultados obtidos para a determinação de Au em amostra de concentrado de cobre no exercício interlaboratorial de 2007.	85
Tabela 31	Resultados obtidos para a determinação de Ag em amostra de concentrado de cobre no exercício interlaboratorial de 2007 (* Laboratório da Paranapanema).	86
Tabela 32	Resultados para Ag do Programa de Medição Interlaboratorial para Certificação CBPA-2 do CETEM (* Laboratório Paranapanema).	88
Tabela 33	Comparação de resultados de determinação de Au por: FA-MW e FA-Forno Elétrico de Copelação.	90
Tabela 34	Resultados dos experimentos com Cu-FA para amostras de cobre revert	92
Tabela 35	Comparação de resultados de Au e Ag por FA/Gravimetria e FA/ICP OES	92
Tabela 36	Resultados dos testes com Cu-FA para amostras de concentrado cobre	93
Tabela 37	Comparação de resultados de Au e Ag em amostras de concentrados de Cu por Pb-FA e Cu-FA.	94
Tabela 38	Comparação de variáveis das amostras usadas para teste do Cu-FA	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Tipos de opções de processos atualmente empregados para produção de cátodos de cobre	2
Figura 2	Etapa de Fusão: Retirada do cadinho do forno e vazamento na lingoteira.	11
Figura 3	Etapa de fusão: separação da escória do botão de chumbo.	11
Figura 4	Etapa de copelação	13
Figura 5	Etapa de partição: abertura da liga para separação do ouro.	14
Figura 6	Fluxograma dos processos de FA a partir da etapa de fusão:	24
Figura 7	Foto da placa de anodo e amostras selecionadas para análise	36
Figura 8	Esquema para coleta de amostras de anodo de cobre	36
Figura 9	Fluxograma do procedimento para eliminação de Cu em amostras com altos teores	39
Figura 10	Procedimento clássico para determinação de Au e Ag por FA e Gravimetria	40
Figura 11	Fluxograma para digestão de amostra de anodo empregando Forno de Micro-ondas	44
Figura 12	Fluxograma para digestão de amostra de anodo por MW e adição de H ₂ O ₂	45
Figura 13	Método analítico proposto para determinação de Au e Ag por FA	46
Figura 14	(a)Forno de copelação convencional; (b)Forno Mufla por Micro-ondas	47
Figura 15	Variação da concentração de Au nas diversas regiões do anodo (lote A)	50
Figura 16	Variação da concentração de Au nas diversas regiões do anodo (lote B)	51
Figura 17	Variação da concentração de Ag nas diversas regiões do anodo (lote A)	51
Figura 18	Variação da concentração de Ag nas diversas regiões do anodo (lote B)	52
Figura 19	Amostra de cobre metálico submetida ao procedimento proposto para amostragem.	53
Figura 20	Espectro da linha Ag II 243,779 nm; amarelo e vermelho (1): soluções de branco e de trabalho de Ag na ausência de cobre; lilás e azul (2): soluções de branco e Ag na presença de cobre 10.000 mg L ⁻¹ .	58
Figura 21	Espectro da linha Ag I 328, 068 nm; Azul(1): soluções de branco e de trabalho de Ag na ausência do cobre; Lilás(2): soluções de branco e de trabalho Ag na presença de cobre 10.000 mg L ⁻¹	58

Figura 22	Espectro da linha Ag I 338, 289 nm azul (1): soluções de branco e de trabalho de Ag na ausência do cobre; lilás e rosa (2): soluções de branco e de Ag na presença de cobre 10.000 mg L ⁻¹ .	59
Figura 23	Espectro da linha Au II 208, 209 nm, azul e vermelho (1): soluções de branco e de trabalho de Au na ausência de cobre; rosa e amarelo (2): soluções de branco e de trabalho Au na presença de cobre 10.000 mg L ⁻¹ .	60
Figura 24	Espectro da linha Au I 242, 795 nm: Azul (1) soluções de branco e de trabalho de Au na ausência de cobre; lilás e magneto (2): soluções de branco e de trabalho Au na presença de cobre.	60
Figura 25	Espectro da linha Au I 267, 595 nm: Azul (1) soluções de branco e de trabalho de Au na ausência de cobre; lilás e magneto (2): soluções de branco e de trabalho Au na presença de cobre 10.000 mg L ⁻¹ .	61
Figura 26	Variação da inclinação da curva para a linha Ag I 328,068 nm com a potência de RF.	64
Figura 27	Variação da inclinação da curva para a linha Ag I 338,289 nm com a potência de RF	64
Figura 28	Variação da inclinação da curva para a linha Au I 242,795 nm com a potência de RF	65
Figura 29	Variação da inclinação da curva para a linha Au I 267,595 com a potência de RF {105}.	65
Figura 30	Efeito da vazão do nebulizador sobre o sinal da linha Ag I 328, 068 nm.	66
Figura 31	Efeito da vazão do nebulizador sobre o sinal da linha Ag I 338, 289 nm	67
Figura 32	Efeito da vazão do nebulizador sobre o sinal da linha Au I 242,795 nm.	67
Figura 33	Efeito da vazão do nebulizador sobre o sinal da linha Au I 267,595 nm.	68
Figura 34	Efeito da pressão do nebulizador sobre a inclinação da curva para as linhas do Au I 242,795 {107}, Au I 242,795 {106} e Au I 267,595 {97}.	69
Figura 35	Efeito da pressão do nebulizador sobre a inclinação da curva para as linhas Ag I 328,068 nm e Ag I 338,289 nm.	69
Figura 36	Efeito da velocidade da bomba sobre a variação da inclinação da curva de calibração para as linhas de Ag I 328,068 nm e Ag I 338,289 nm.	70

Figura 37	Efeito da velocidade da bomba sobre a variação da inclinação da curva de calibração para as linhas de Au I 242,795 (106) nm; Au I 242,795 (107) nm e Au I 267,595 nm.	71
Figura 38	Efeito da adição de H ₂ O ₂ na digestão de Cu: início (a) e meio (b) da reação.	75
Figura 39	Curva de calibração para linha Ag I 328,068 nm	80
Figura 40	Curva de calibração para linha Ag I 338,289 nm	80
Figura 41	Curva de calibração para linha Au I 242,795 nm	81
Figura 42	Curva de calibração para linha Au I 267,595 nm	81
Figura 43	Gráfico Z-score para Ag do Programa de Medição Interlaboratorial para Certificação de CBPA-2 do CETEM (L19: Paranapanema).	88
Figura 44	(a) Forno de copelação convencional; (b) Forno Mufla com radiação micro-ondas (MW-2) (c) Forno Mufla com radiação micro-ondas (MW-1)	89
Figura 45	Botões de cobre obtidos pela técnica de FA usando CuO como coletor.	90
Figura 46	Botão de cobre obtido e sua respectiva escória	92

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AR	Água Régia
BHP	Billiton Minerals Pty Ltd
CANMET	Instituto de Metrologia do Canadá (do inglês: Canadian Metrology)
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CRM	Material de referência certificado (do inglês: Certified Reference Material)
CS FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e Fonte Contínua (do inglês: Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry)
Cu-FA	Fusão Copelação com coletor de cobre (do inglês: Copper Fire Assay)
CVRD	Companhia Vale do Rio Doce
EIE	Elementos facilmente ionizáveis (do inglês: Easily Ionisable Elements)
EPA	Environmental Protection Agency
EPI	Equipamento de Proteção Individual
FA	Fusão Copelação (do inglês: Fire Assay)
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês: Flame Atomic Absorption Spectrometry)
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Forno de Grafite (do inglês: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
IBPS	Instituto Brasileiro de Produção Sustentável e Direito Ambiental
ICP-MS	Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Inductivamente Acoplado de argônio (do inglês: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de Plasma Inductivamente Acoplado de argônio (do inglês: Optical Emission Spectrometry by Inductively Coupled Plasma)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ISAS	Institute for Analytical Sciences
ISO	Organização Internacional para Padronização (do inglês: International Standardization Organization)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MIBK	Metil-isobutil cetona (do inglês: Methyl Isobutyl Ketone)

MIP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com fonte induzida por micro-ondas(do inglês: Optical Emission Spectrometry by Microwave Inductively Plasma)
MW	Micro-ondas (do inglês: Microwave)
NAA	Análise por Ativação Neutrônica (do inglês: Neutron Activation Analysis)
NiS-FA	Fusão Copelação com coletor de NiS (do inglês: Nickel Sulfide - Fire Assay)
PGE	Elementos do Grupo da Platina (do inglês: Platinum Group Elements)
Pb-FA	Fusão Copelação com coletor de Pb (do inglês: Lead - Fire Assay)
PL	Produção Limpa
P+L	Produção mais Limpas
RF	Rádio frequência (do inglês: Radiofrequency)
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SPARK-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de Centelha (do inglês: Optical Emission Spectrometry by Spark Source)
TECLIM	Tecnologia Limpa
UNEP	United Nations Environmental Program
UNIDO	United National for Industrial Development
USN	Nebulizador ultrassônico (do inglês: Ultrasonic Nebulizer)
UV-VIS	Ultravioleta e visível
WBCSD	World Business Council for Sustainable Development

1. INTRODUÇÃO

O cobre era conhecido dos romanos como 'cuprum', um nome ligado a ilha de Chipre e está bastante distribuído por toda a Terra, sendo particularmente comum encontrá-lo combinado com ferro, carbono e oxigênio. Forma aproximadamente 165 minerais, sendo os mais conhecidos a calcopirita, Cu nativo, calcocita, bornita, azurita, pseudomalaquita, crisocola, covelita, cuprita, tetraedrita, malaquita, enargita, bornonita, tennantita, brochantita, tenorita e calcantita. O cobre nativo aparece em manchas isoladas em algumas partes do mundo. Grandes minas nos Estados Unidos da América, Chile, Canadá, Zâmbia, Congo (ex Zaire) e Peru extraem minérios contendo sulfetos, óxidos e carbonatos. Os minerais com maior interesse comercial são a calcocita (Cu_2S), que possui 79,8 % de cobre, e a calcopirita (CuFeS_2) com 34,5 % de cobre. Minerais como enargita ($\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}$) ou outros sulfetos podem viabilizar a exploração que usualmente se faz em mina à céu aberto. A exploração em profundidade é menos comum na extração de cobre devido aos seus elevados encargos^{1,2}.

A aplicação básica do cobre é a condução de eletricidade: desde cabos e transformadores de linhas de transmissão e instalações prediais a aparelhos elétricos e eletrônicos e seus componentes. A facilidade de soldagem e a resistência à corrosão fazem do cobre o metal apropriado para certos tipos de tubulações, trocadores de calor, cunhagem de moedas, tubos de canalização, peças decorativas, etc. Ligas como latão e bronze, assim como compostos cuprosos (Cu^+) e cúpricos (Cu^{2+}) têm importantes aplicações. O cloreto cuproso é usado extensivamente como catalisador, agente dessulfurizante ou ainda como branqueador na indústria petrolífera. O cloreto cúprico é usado na tinturaria têxtil e como agente oxidante na fabricação de corantes. Tem também aplicação como fungicida. O óxido cuproso usa-se na pintura de cascos de navios, de madeira ou aço, para proteger da ação desgastante da água do mar. O nitrato cúprico é usado para sensibilizar superfícies à luz, enquanto o fluoreto se utiliza como opacificador em esmaltes, vidros e cerâmicas. O sulfato de cobre é usado como fungicida, insecticida e como aditivo dos solos, para evitar que as deficiências de cobre afetem as colheitas. É também usado para remover algas na purificação da água^{2,3,4}.

Na última década os processos de produção de cobre tem sido objeto de várias pesquisas para atender a cada vez mais rigorosas leis de proteção do meio ambiente, redução no consumo de energia e segurança nas operações. A escolha do método de produção depende essencialmente da matéria prima disponível: minério oxidado ou

sulfetado de cobre. A Figura 1 mostra os tipos de opções de processos atualmente empregados nas indústrias metalúrgicas ou de mineração para produção de cobre^{2, 5}.

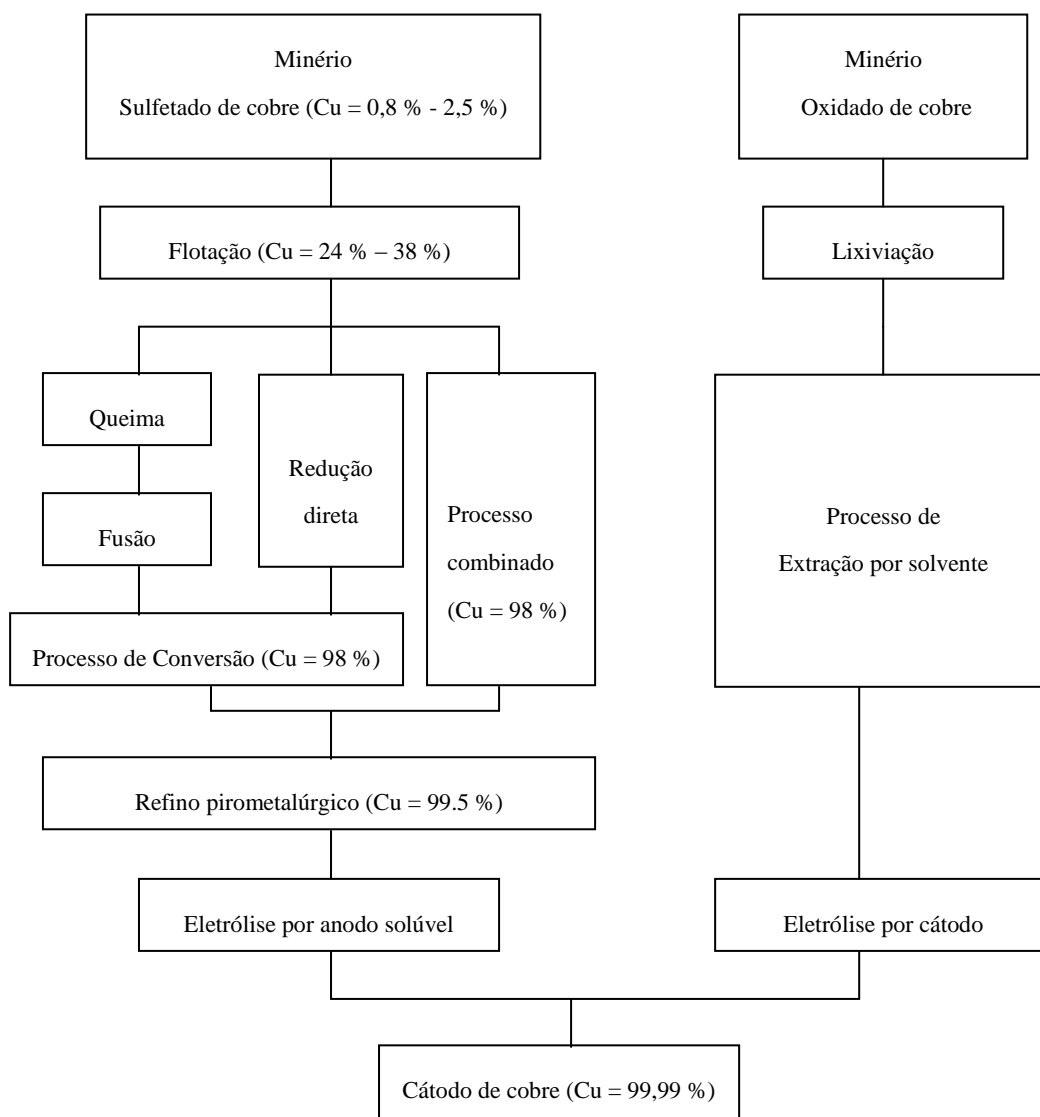


Figura 1: Tipos de processos atualmente empregados para produção de cátodos de cobre.

Aproximadamente 15 % da produção mundial do cobre primário é obtida a partir de minérios oxidados ou mistos de cobre que são tratados por processos hidrometalúrgicos por métodos de lixiviação, extração por solvente e eletrólise e cerca de 80 % é produzida a partir de minérios sulfetados. Os minérios sulfetados de cobre não são economicamente viáveis de serem tratados diretamente devido ao seu baixo teor metálico. As jazidas exploráveis têm de 0,8 a 2,5 % de cobre. Portanto, antes de ser

processado por fusão, o minério deve ser concentrado para elevar seu teor metálico até um valor que seja compatível com o custo de sua obtenção como metal. O termo "concentração" é bastante amplo em mineração e abrange vários métodos físicos usados para separar a parte estéril do minério, enriquecendo os produtos que vão ser fundidos. Em geral, os minérios sulfetados de cobre são tratados por processo de concentração, fusão e refino. A Tabela 1 mostra a composição típica do concentrado de cobre.^{2, 5, 6}:

Tabela 1: Composição típica do concentrado sulfetado de cobre

Composição	Concentração (%)
H ₂ O	6,0 a 12,0
Cobre	24,0 a 38,0
SiO ₂	4,0 a 16,0
Fe	15,0 a 20,0
S	25,0 a 33,0
CaO	0,2 a 2,0
MgO	0,2 a 2,0

As metalurgias de cobre utilizam o concentrado de cobre como matéria-prima para produção do metal. O concentrado é recebido por meio de navios, trem ou caçambas. Antes de entrar na metalurgia, o concentrado é pesado para determinar a quantidade contratual do material a ser recebido. Ao mesmo tempo da pesagem são recolhidas amostras para determinação dos teores de umidade e metais contidos⁶.

Devido ao seu alto valor econômico o preço de venda do concentrado, inclui além do teor de cobre no minério, os teores de ouro e prata. A presença dos metais preciosos no concentrado de cobre não causa nenhuma complicação ou interferência nas operações de refino do cobre. Os concentrados de cobre são tratados em dois estágios para produzir um cobre impuro, com teor aproximado de 98 %, conhecido na indústria como cobre *blister* ou ânodo de cobre. Na primeira operação os concentrados são fundidos para produzir uma mistura composta por sulfetos de cobre e ferro, conhecida no jargão industrial como fase *matte*, com teor de cobre entre 60 - 70 %, dependendo do processo de fusão empregado. Este estágio é seguido pela operação de conversão que

produz cobre *blister*, o qual é então transformado em anodos de cobre, com recuperação na faixa de 95 - 98 % de cobre. Como o cobre é um excelente solvente para os metais preciosos, estes acompanham o cobre por todo processo de purificação⁶. Para a obtenção do cobre 99,995 % de pureza é empregado o processo de eletrólise onde o cobre impuro constitui o ânodo de uma célula eletrolítica e o cátodo é formado por uma placa de cobre puro⁷. A aplicação de um potencial elétrico entre um anodo de cobre (eletrodo positivo) e um cátodo de cobre (eletrodo negativo), ambos imersos em uma célula contendo solução acidificada de sulfato de cobre, provoca as reações nos eletrodos indicadas na Tabela 2 e as reações secundárias conforme mostra a Tabela 3⁵.

Tabela 2: Principais reações no processo de eletrólise do cobre⁵

Reações no Ânodo (Dissolução anódica)				Reações no Cátodo (Deposição catódica)				E ⁰ (25°C) [mV]
Cu	→	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	→	Cu	0.337
Cu	→	Cu ⁺	+ e ⁻	Cu ⁺	+ e ⁻	→	Cu	0.521
Cu ⁺	→	Cu ²⁺	+ e ⁻	Cu ²⁺	+ e ⁻	→	Cu ⁺	0.153

Tabela 3: Reações secundárias que ocorrem no processo de eletrólise do cobre⁵.

				2 Cu ⁺	→	Cu ²⁺	+ Cu
2 Cu ⁺	+	2 H ⁺	+	½ O ₂	→	2Cu ²⁺	+ H ₂ O
		Cu ₂ O	+	2 H ⁺	→	2 Cu ⁺	+ H ₂ O

As diversas impurezas, durante o refino, comportam-se de acordo com a posição dos elementos correspondentes na escala eletroquímica: os metais menos nobres que o cobre (menos eletronegativos) tendem a passar para solução e se dissolvem e nela permanecem ou reagem com o eletrólito formando sulfatos insolúveis como Ba, Pb e outros. Os mais nobres (mais eletronegativos), são insolúveis, como o Au e elementos do grupo da platina (PGE: Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os), não se dissolvem formando o que se chama "lama anódica" ou "lodo anódico", que se deposita no fundo da célula à medida que o ânodo vai sendo consumido, sendo este processo conhecido no jargão industrial como processo do ânodo solúvel⁷. O cobre metálico formado na reação secundária do eletrólito também se deposita na lama anódica. Partículas de Au têm sido observadas em lamelas. Outros metais preciosos como Ag, Pt, Pd e Rh, estão presentes como complexos

selenetos e teluretos ou pequenos grãos de ligas intermetálicas. A Ag também é encontrada na forma de AgCl, devido a adição de HCl ao eletrólito para evitar deposição de Ag no cátodo^{5, 6, 7}. Esta lama é comercializada para metalurgias que recuperam os metais preciosos e o seu valor comercial é determinado pela concentração destes metais. Desta forma o valor pago pela metalurgia na compra do concentrado de cobre referente ao ouro e prata contido, é recuperado⁶. A Tabela 4 mostra a composição típica de uma lama anódica produzida em uma Metalurgia de cobre localizada no estado da Bahia⁶.

Tabela 4. Composição típica da lama anódica de cobre produzida no estado da Bahia.

Elemento	Composição (%)
Au	0,2 - 0,8
Pt	0,0015 - 0,0100
Pd	0,0040 - 0,0350
Ag	4,5 - 10,0
Cu	3,0 - 8,0
Se	8,0 - 15,0
As	1,5 - 5,0
Sb	2,0 - 6,0
Te	2,0 - 5,0
Bi	0,6 - 2,0
Sn	0,2 - 2,0
Ni	0,1 - 0,3

Fonte: Empresa Paranapanema S.A., Divisão de Cobre.

1.1 A PRODUÇÃO DE COBRE NO BRASIL

O Brasil era um grande importador de concentrado de minério de cobre, com uma média anual de aproximadamente 550 mil toneladas de concentrado para a produção de cobre eletrolítico na única Metalurgia do país². Apenas uma mina operava no Estado da Bahia e toda produção de minério sulfetado de cobre era consumida nesta metalurgia, localizada neste mesmo estado, representando apenas 15 % da matéria prima necessária. A partir do mês de junho de 2004, entrou em operação a mina Sossego, da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) e o Brasil passou a ser também um exportador de concentrado de cobre. Está prevista a entrada em operação de mais duas minas da CVRD, no estado do Pará⁸. Também entrou em operação em 2006 uma mina de cobre no estado de Goiás, pertencente ao grupo Canadense *Yamana*, que esta produzindo e exportando concentrado de cobre e fornecendo para a Metalurgia da Bahia⁹. Vale salientar que o consumo de cobre no mercado mundial vem aumentando em função do crescimento econômico de países emergentes como a China, Rússia, Brasil, Chile, Índia, entre outros, com aumento na demanda por eletroeletrônicos, instalações elétricas residenciais e rurais, aliado ao aumento na utilização de componentes eletrônicos pela indústria automobilística². Com isto, a comercialização de concentrado e produtos de cobre vem aumentando substancialmente com conseqüente elevação do preço². Este aumento de preço e demanda estimulou e permitiu que a Mineração Caraíba, localizada na Bahia, iniciar a produção de cátodos de cobre em 2007 a partir de reservas que possuía de minérios oxidados de cobre, utilizando processo hidrometalúrgico. Pelo mesmo motivo, a partir de junho de 2008 a CVRD passou a produzir cátodos de cobre na mina Sossego, também por processo hidrometalúrgico⁸. Portanto, também houve aumento na produção de cobre metálico no Brasil.

1.2 DETERMINAÇÕES DE OURO E PRATA EM MATERIAIS RICOS EM COBRE

O ouro foi provavelmente um dos primeiros metais descobertos pelo homem. Aliás, a procura deste metal esteve na origem do aparecimento, desenvolvimento e conquistas das primeiras civilizações conhecidas. O ouro está distribuído por toda a crosta terrestre embora ocorra sempre em concentrações muito pequenas e na forma

nativa. Normalmente surge associado à prata e a pequenas quantidades de cobre. Por vezes, o ouro ocorre em pirita, arsenopirita, silvanita, quartzo, calaverita e outros minerais, sendo obtido como produto secundário durante a extração do cobre, prata, chumbo, zinco ou níquel^{3, 4,10}.

A prata é conhecida pelo homem desde a Pré-História, estimando-se que a sua descoberta se fez pouco depois do ouro e cobre. A referência mais antiga que se conhece ao elemento é o livro do Genesis. Os Egípcios consideravam o ouro como o metal perfeito, atribuindo-lhe o símbolo de um círculo, enquanto a prata era tida como a mais próxima do ouro em perfeição, pelo que lhe foi atribuído o símbolo de um semi-círculo. Os Romanos chamavam a prata de “*argentum*”, mantendo-se este como nome internacional do elemento, de onde deriva o seu símbolo químico.^{3, 4, 11}

A determinação precisa de Au e Ag é particularmente requerida na comercialização de produtos utilizados na produção de cobre, como concentrados de minérios, sucatas e produtos intermediários da metalurgia do cobre, como: cobre revert, cobre blister, anodo de cobre, etc. Estes metais nobres, geralmente ocorrem na natureza associados aos minerais contendo cobre e por terem elevado valor comercial, são importantes parâmetros na valorização dos materiais ricos em cobre¹². Por ocorrerem em baixas concentrações e pela complexidade da matriz destes tipos de amostras, a determinação de Au e Ag geralmente requer procedimentos analíticos de separação ou pré-concentração e o emprego de técnicas analíticas sensíveis.

A determinação precisa de Au é dificultada pela sua ocorrência em forma nativa e distribuição heterogênea nas amostras. A coleta e preparação da amostra devem ser bastante criteriosas. Em análises de materiais geológicos, o mais importante método empregado na pré-concentração de Au e Ag e sua separação dos outros metais e silicatos é o *Fire Assay* (FA), utilizando chumbo como coletor. Uma liga de Au e Ag é obtida por este procedimento. Estes metais contidos na liga podem ser determinados por gravimetria empregando balança micro ou ultra-analítica, respectivamente com 0,001 mg ou 0,0001 mg de precisão ou por técnicas instrumentais sensíveis como espectrometria óptica, espectrometria de massa, técnicas nucleares ou eletroquímicas^{13,14}.

Considerando o crescimento da produção e consumo mundial de cobre e a importância e os desafios na determinação de Au e Ag no comércio deste metal, este trabalho buscou os seguintes objetivos: desenvolver procedimento alternativo empregando digestão ácida e quantificação por ICP OES para a determinação de Au e

Ag em amostras com alto teor de cobre, que requer separação prévia do cobre tornando ainda mais laborioso o método de FA e finalmente buscar melhorias para o método de FA, incluindo um estudo sobre a possibilidade de uso de óxido de cobre como coletor dos metais nobres em substituição ao óxido de chumbo, para aplicação na Metalurgia do cobre.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O MÉTODO DE FIRE ASSAY

Fire Assay (FA) é o mais antigo e mais confiável método de determinação de metais preciosos em minérios, concentrados, produtos metalúrgicos, lama anódica e outras matrizes complexas. Descrições detalhadas de procedimentos foram publicadas no século XVI por Vannoccio Biringuccio, "De La Pirotechnia", 1540, Georgius Agrícola, "De Re Metallica", 1556, e Lazarus Ercker, "Treatise on Ores and Assaying", 1574. É chamado "*Fire Assay*", porque quando não existia forno elétrico, as amostras eram literalmente fundidas no fogo, conforme descritos nos livros de Biringuccio e Agrícola. Ercker descreveu com detalhes a determinação de Cu, Bi, Sn, Sb, Hg e Fe, além de Au e Au^{15,16}. Porém, atualmente o método somente é empregado para determinação de metais preciosos, porque para os outros metais existem métodos mais rápidos e eficazes de separação. Os livros textos de Bugbee¹⁷ e Shepard¹⁸, apesar de escritos a mais de 70 anos, continuam ainda relevantes e citados na maioria dos artigos atuais. Apesar de ser o método mais utilizado na análise de metais preciosos, o número de publicações é bastante restrito.

A química do FA é extremamente complexa e não está totalmente compreendida. Os métodos em uso são baseados em experiência e observação, bem como em princípios químicos básicos. O método consiste na fusão da amostra com um fluxo apropriado de reagentes, de acordo com a sua composição química ou mineralógica, para decompor a sua matriz e transformá-la em uma fase de silicatos, conhecida como escória, enquanto os metais preciosos são solubilizados em um metal em fase líquida, chamado "coletor", formando uma liga. A escolha do coletor é feita não somente visando o elemento de interesse, mas também o subsequente procedimento analítico para sua separação e quantificação. Os quatro principais metais em uso são: chumbo, níquel, cobre e estanho.^{15,16,17,18}

O chumbo é o metal mais empregado como coletor para a separação de Au, Pt, Pd e Rh. Prata também é coletada e deve estar presente na amostra em quantidade no mínimo três vezes maior que a de Au para formação da liga, para garantir uma recuperação quantitativa dos metais preciosos. Quando esta proporção não está presente na amostra, o ouro irá proteger a prata do ataque pelo HNO₃ e a dissolução da liga será incompleta durante na etapa de partição. A temperatura de fusão geralmente está na

faixa de 1000 °C a 1200 °C. Os reagentes mais comumente utilizados são PbO, Na₂CO₃, SiO₂, Na₂B₄O₇, uma fonte de carbono (agente redutor) e KNO₃, que são descritos a seguir^{15,16,17,18}.

O óxido de chumbo (PbO), cujo nome comercial é litargírio, tem caráter básico e funde facilmente à temperatura de 883 °C. Sua principal função é coletar Ag, Au e PGE, após sua redução para chumbo metálico. Porém serve também para eliminar o enxofre de amostras contendo sulfeto.

A sílica (SiO₂) é o um forte reagente ácido e reage com os óxidos de metais e forma silicatos, que são a base da escória. Apesar de fundir na temperatura de 1750 °C, combinado em proporção adequada com o PbO, funde a 726 °C.

O carbonato de sódio (NaCO₃) é um forte reagente básico em temperaturas acima de 900 °C, e atua como agente oxidante e desulfurizante, formando sulfetos e sulfatos alcalinos. Funde a 852 °C, entretanto decompõe-se a 950 °C, formando o Na₂O.

O reagente nitrato de potássio (KNO₃), também conhecido comercialmente como “niter”, é um forte agente oxidante. É utilizado para amostras com caráter redutor para controlar o tamanho e massa do botão de chumbo. É principalmente usado em amostras contendo enxofre.

O reagente tetraborato de sódio anidro (Na₂B₄O₇) tem um forte caráter ácido e dissolve praticamente todos os óxidos metálicos tanto ácidos como básicos. Funde a 742 °C e tem alta fluidez, tornando a escória mais fluída, além de baixar a temperatura de fusão. É utilizado principalmente para alumina.

O alto grau de solubilidade dos metais nobres no chumbo metálico em fase líquida aliado à grande diferença de peso específico e baixa solubilidade entre o chumbo e a escória permite a separação dos metais nobres pela formação de duas fases distintas. A separação é feita mecanicamente por meio de marteladas. O botão de chumbo obtido é martelado para remoção de escória agregada e colocação em forma de um cubo, para facilitar sua manipulação por meio de pinças no processo seguinte, conforme ilustrado nas Figuras 2 e 3.^{15,16,17,18}

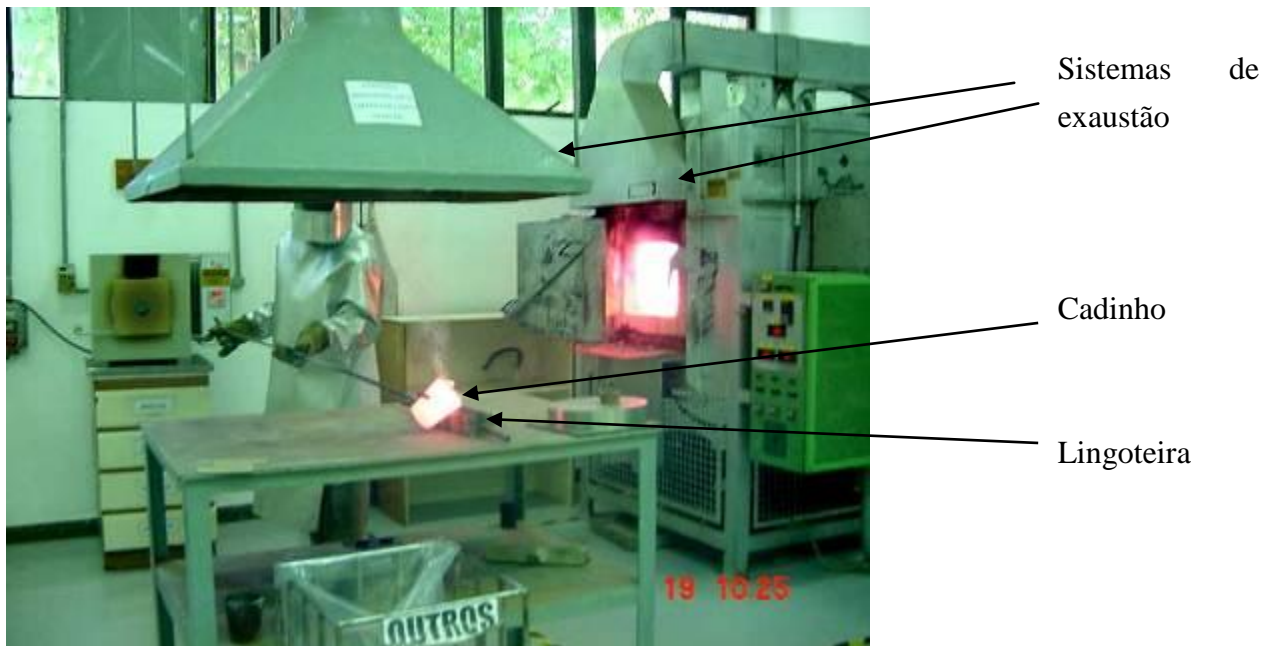


Figura 2: Etapa de Fusão: Retirada do cadinho do forno e vazamento na lingoteira.

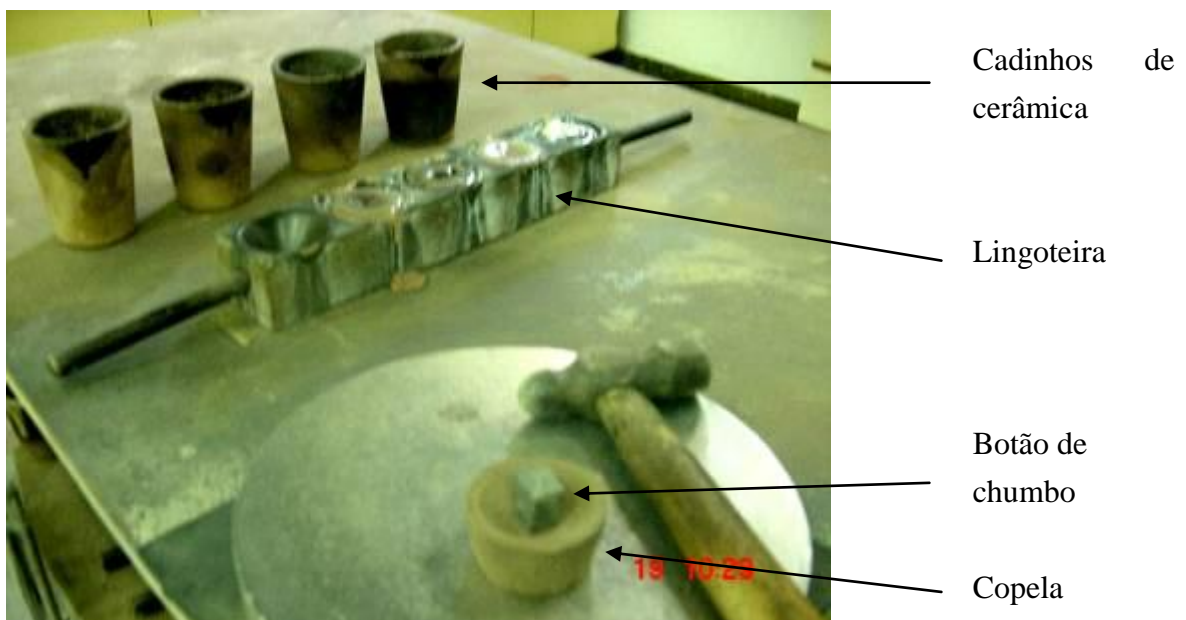


Figura 3: Etapa de fusão: separação da escória do botão de chumbo.

Por causa da emissão de fumos metálicos inerentes ao processo é necessário um eficiente sistema de exaustão. Observa-se também na Figura 2 a necessidade de uso de

equipamentos de proteção individual (EPI), como luvas, avental e protetor facial, especiais para proteção do calor, devido ao risco de exposição do analista a alta temperatura do forno. Isto é apontado como uma das desvantagens do método.

A remoção do chumbo é feita pelo processo conhecido como copelação, que é uma fusão oxidante cuidadosamente controlada em um forno (Figura 4), em temperaturas entre 900 °C e 950 °C, conduzida num recipiente poroso conhecido como copela (Figura 3). A copela é confeccionada geralmente com farinha de osso, magnesita, cimento *Portland*, ou a associação destes materiais, empregando uma prensa apropriada. Devido à alta tensão superficial dos metais preciosos e o fato deles não se oxidarem, é possível a separação, pois eles não se introduzem nos poros da copela, enquanto a maior parte do chumbo é oxidado e absorvido rapidamente. Segundo a literatura, cerca de 5 % do chumbo é volatilizado e 95 % é absorvido pela copela como PbO. Obtém-se, deste modo, a liga dos metais preciosos com a prata, conhecida como pérola, que fica aderida na superfície da copela^{17, 18}.

Pelo processo de copelação sempre se perde alguma quantidade de metal nobre. Para evitar ou minimizar as perdas deve-se observar alguns cuidados. O primeiro é controlar o peso do botão de chumbo, não adicionando PbO em excesso para coleção dos metais e adicionando KNO₃, quando necessário. O segundo é controlar as temperaturas do forno e das copelas. Finalmente controlar o tempo de remoção das copelas do forno, bem como o formato da mesma^{17, 18}.

A Figura 4 ilustra a etapa de copelação, onde é mostrada a colocação dos botões de chumbo nas copelas no interior do forno. A copela é colocada vazia no interior do forno para a remoção de umidade ou vestígios de matéria orgânica, como gordura das mãos, que pode causar problemas na eficiência do processo de remoção do óxido de chumbo.



Figura 4: Etapa de copelação: colocação dos botões de chumbo nas copela.

Após a etapa de copelação, pesa-se a liga de Ag, Au e PGE em uma micro-balança de 0,001 mg de precisão. Obtém-se o peso de Ag, Au e PGE. Digere-se a liga em cadinho de porcelana (Figura 5), com ácido nítrico diluído, para se dissolver toda a prata presente na pérola. Depois de devidamente lavado e seco, o ouro que fica no fundo do cadinho é calcinado em forno mufla a 700 °C. O cadinho é então esfriado e pesado em micro-balança. A concentração de Au é obtida em microgramas por gramas. A concentração de prata pode ser obtida por diferença, após quantificação dos PGE. Se o laboratório não dispõe desta balança, o precipitado de Au pode ser digerido em uma solução de água régia e quantificado por FAAS ou ICP OES. Esta etapa do método de Fire Assay é conhecida como Partição^{15, 16, 17, 18}.



Figura 5: Etapa de partição: digestão da liga para separação do ouro.

Na etapa de partição, a liga depois de lavada é colocada em forma de lâmina para facilitar o processo de digestão. Conforme já mencionado, a quantidade mínima de Ag que deve estar presente para permitir a separação quantitativa do ouro é de três para um. Quando esta proporção não está presente na amostra, será necessária a adição de prata para ser feito novo processo de copelação. Para evitar essa dupla copelação, antes da fusão, uma quantidade conhecida de prata deve ser adicionada à mistura da amostra e fundentes ou no processo de copelação (conhecido como processo de inquarteração).

A quantidade mínima de Ag que deve estar presente para permitir dissolução da platina e paládio pelo ácido nítrico diluído é de 15 partes de prata para uma parte do total de metais nobres. Se estiverem presentes Rh e Ir acompanham o Au na liga. Já Os e Ru, geralmente sofrem consideráveis perdas por volatilização no processo de copelação. Traços de Ru permanecem no precipitado e vestígios de Os ficam na solução^{17, 18}.

Especial atenção deve ser tomada com relação à pureza do HNO_3 , água de diluição e lavagem do precipitado de ouro, quanto a presença de cloro ou cloretos que poderão causar dissolução do ouro ou precipitação de AgCl . Este AgCl formado pode

aderir na pérola, protegendo-a do ataque do ácido ou incorporar-se nos poros do precipitado de ouro, causando uma elevação do teor do mesmo. A presença de traços de H_2SO_4 no processo de partição pode levar à perdas, pois estes ácidos juntos dissolvem pequenas quantidades de Au. Existe uma relação entre a concentração mínima do HNO_3 usado na partição e o teor de prata na liga. É recomendado o uso de ácido diluído no lugar de concentrado, quando existe prata suficiente, para se evitar dissolução de traços de ouro do precipitado. Porém, concentrações maiores são requeridas para digestão de ligas ricas em ouro^{17, 18}.

Existe uma limitação deste procedimento para amostras contendo altos teores de cobre. Como os metais nobres são bastante solúveis no cobre, quando ele está presente em elevadas concentrações, como em sucatas ou produtos intermediários na produção de cobre, é necessária a separação do cobre, antes do procedimento de FA. Os metais nobres são precipitados com solução de nitrato de mercúrio, que então é submetido ao FA¹⁸. Isto torna o procedimento bastante laborioso.

Roy e Mistry¹⁹ desenvolveram um procedimento para determinação de Au, Pt e Pd em amostras ricas em cobre, utilizando digestão com água régia, seguida de precipitação com Hg/Hg_2Cl_2 e quantificação por GF AAS e ICP OES. Porém o método é também laborioso e utiliza composto de Hg, que é um metal muito tóxico. Já Obata²⁰, fez a determinação direta de Au em cobre blister, um produto intermediário na produção de cobre, com concentração do metal em torno de 98,5 %, por ICP OES. Após digestão da amostra com água régia, obteve-se resultados concordantes com o método de FA.

2.2 MÉTODOS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E SEPARAÇÃO DE Au E Ag

Vários métodos têm sido investigados e propostos como alternativas mais rápidas e econômicas para o método de FA. Dentre eles se destacam a dissolução ácida, cloração, técnicas de fusão, extração por solventes, coprecipitação e a cromatografia, principalmente por troca iônica.^{13, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27}

Porém, o método de FA continua sendo considerado o mais confiável eficaz para a separação e pré-concentração de Au e Ag e é o mais aceito no comércio internacional do cobre¹².

O método de cloração consiste no ataque dos metais preciosos com cloro, para

convertê-los em seus respectivos sais solúveis. Pode ser por via úmida, em presença de grande quantidade de cloretos alcalinos e elevadas pressão e temperatura em um tubo selado contendo HCl e um agente oxidante ou por via seca, pela passagem de gás cloro em um tubo aquecido de 500 °C a 600 °C, sobre a amostra misturada com uma pequena quantidade de NaCl. A cloração por via seca foi desenvolvida como alternativa ao método de FA, como meio de pré-concentração para determinação de baixas concentrações dos PGE e Au. Uma importante vantagem da cloração por via seca é a obtenção de medidas significativamente menores nas soluções de branco dos reagentes, comparada com a cloração por via úmida e outros métodos. Outra vantagem é a possibilidade de uso de grandes massas de amostras, de 25 a 50 gramas. Porém a limitação do método é a necessidade de confecção de aparelhos especiais para decomposição das amostras^{21,23}.

Extrações dos metais preciosos por ácidos têm sido investigadas como alternativas mais rápidas e econômicas em relação ao método de FA. Misturas de HCl, HNO₃, HClO₄, HF e H₂O₂ são normalmente aplicadas. A eficácia da digestão ácida é fortemente dependente da solubilidade química dos metais individuais, suas concentrações e tipo de matriz presente na amostra. A proporção entre a massa da amostra e volume de ácido utilizado e uma apropriada granulometria da amostra são outros importantes fatores, particularmente em matrizes complexas, para evitar erros causados por oclusão de partículas dos metais preciosos entre os grãos e dissolução incompleta da amostra, devida a resistência destes metais ao ataque ácido. O uso de HF é geralmente necessário para uma completa digestão de amostras geológicas e amostras ambientais mais complexas, como materiais particulados, poeiras, solos e sedimentos. O emprego de sistemas de alta pressão e aquecimento em forno de micro-ondas acelera a decomposição das amostras. A combinação de ácidos minerais não dissolve rutênio, irídio e ósmio e constitui uma limitação deste procedimento^{13, 14, 21, 23}.

Fusões de amostras em pequenos cadinhos é uma forma diferente do processo de fusão no método de FA, que provê um meio de decomposição que resulta na formação de sais solúveis dos metais preciosos em água. As desvantagens e limitações do método de fusão incluem: uso de menores massas de amostras que o FA, largas concentrações de sais de sódio são introduzidos na solução da amostra, com isto ocorre a introdução de contaminantes dos sais, bem como um eventual ataque sobre as paredes do cadinho pelas componentes do fluxo. Conseqüentemente, a maioria dos métodos inclui etapas de purificação e pré-concentração, tornando-os bastante laboriosos e com tempo de análise

bem maior que método de FA. Amossé²² empregou fusão com peróxido de sódio em cadinho de zircônio para preparação de diversas amostras geológicas e posterior determinação de Au e PGE por ICP-MS. Como dito acima, foi empregado como método de separação após redução dos PGE com cloreto estanhoso, o procedimento de coprecipitação com Te e Se, usando KI como catalisador. A extração dos PGE foi mais efetiva, variando de 95 % – 100 %, enquanto a do Au ficou em torno de 80 %.^{13, 21, 23}

Coprecipitação dos PGE utilizando telúrio, selênio ou mercúrio tem sido utilizado em muitos procedimentos analíticos para sua recuperação de soluções diluídas e separação de outros elementos antes da etapa de determinação. Esta etapa de pré-concentração é de particular importância em análise de materiais geológicos. Apresenta a vantagem de se obter soluções em meio aquoso, favorecendo a quantificação dos metais pelas principais técnicas espectrométricas. Fryer e Kerrich²⁸ empregaram coprecipitação com Te para concentrar Au, Pt, Pd e Ag de soluções após decomposição das amostras pela água régia. As análises foram efetuadas por GFAAS, embora os autores não excluíssem o emprego de FAAS. Kontas²⁹ cita a utilização do método de coprecipitação com cloreto estanhoso e mercúrio para separação de Au e a coprecipitação com Se e Te para separação de PGE e Ag em amostras geológicas. Brzezicka e Baranowska²⁴ usaram coprecipitação com Te para separação de Pt em amostras de minério e concentrado de cobre e determinação por GFAAS^{13, 21, 23}.

Au e PGE em solução podem ser separados de outros elementos e concentrados por meio de extração por solventes. Para Au, o método mais comum é a extração do Au (III) usando metil isobutil cetona (MIBK) de soluções aquosas de HCl ou HBr. Para extrair Pt e Pd de uma solução contendo os outros metais do grupo platina, pode ser usado ditiopirrolidina ditiocarbamato em solução de clorofórmio. Para extrair Pt e Pd em meio HCl usa-se di-isobutil cetona e também MIBK em presença de iodeto de potássio. Solução de ditizona em tetracloreto de carbono também vem sendo utilizada para extrair Pt^{14,21,30}. Para subsequente determinação dos analitos têm sido empregada principalmente FAAS e GFAAS. Tsukahara³¹ fez a determinação espectrofotométrica do Au em cobre eletrolítico, cobre blister, concentrado de cobre e lama anódica por extração do bromocomplexo do Au com tri-n-octilamina.

A separação por resina é um procedimento adequado de pré-concentração e permite eliminar interferências. Os PGE formam muitos haletos aniônicos ou pseudo-haletos complexos, que podem ser separados por resinas de troca iônica. Os complexos aniônicos podem ser eluídos da coluna com HCl concentrado ou HClO_4 2 mol L⁻¹.

Resinas de troca catiônicas têm sido usadas para remover metais base como cátions, de soluções contendo complexos aniônicos dos PGE^{21,23}. Kovacheva e Djingova³² separaram e pré-concentraram Pt e Pd em amostras ambientais usando *Dowex* 1-X-10 e quantificaram por ICP OES, enquanto Brzezicka e Baranowska²⁴ usaram *Dowex* 1-X-8 para separação de Pt em amostras de minério e concentrado de cobre e determinação por GFAAS. Park e colaboradores³³ usaram Amberlite IRC 718 para separação de Au, Pd e Pt de metais pesados e quantificação por ICP OES. Elci e colaboradores²⁷ usaram uma coluna com a resina *Amberlite* XAD-7 e FAAAS para determinação de Au, Pt e Pd em diversas amostras metalúrgicas como cobre metálico e lama anódica. Porém, apenas obtiveram recuperação quantitativa para Au e Pt.

A separação cromatográfica, principalmente por troca iônica, é mais uma alternativa^{21,23}. Ely e colaboradores²⁶ separaram Au e PGE em amostras geológicas por cromatografia por troca iônica usando uma coluna com resina *Dowex* AG 50 W-X8 e quantificaram por USN-ICP-MS. Choi e colaboradores²⁵ empregaram o método de cromatografia por troca iônica para determinação de Au e PGE em amostras de cromita, após fusão com peróxido de sódio. Foi usada uma coluna de polietileno de 0,7 cm de diâmetro preenchida com a resina aniônica AG 1X8, com 4 cm de recheio. A quantificação dos metais foi por ICP OES, porém recuperações quantitativas só foram obtidas para Au, Pd e Pt.

2.3 DIGESTÃO DE AMOSTRAS POR RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

O uso de radiação por micro-ondas (MW) é outra alternativa que surgiu para digestão de amostras visando à determinação de Au, Ag e os elementos do grupo da platina (PGE). Segundo Krug³⁴, a esfera de aplicação da energia por micro-ondas para preparo de amostras tem se expandido cada vez mais em áreas que envolvem decomposições por via seca e úmida, fusão, extração e aceleração de reações químicas, por exemplo. A mistura dos ácidos em frascos reacionais fechados aquecidos por radiação micro-ondas tem sido utilizada com sucesso para materiais foliares, solos, materiais geológicos, ligas e metais.³⁵ Chiu, Sung e Huang³⁶ determinaram Mn, Fe e Co em amostras de limalhas de cobre empregando um forno de micro-ondas com cavidade. As amostras foram digeridas em ácido nítrico subdestilado com programa de aquecimento com potência de 60 W por cinco minutos e massa de amostra de 0,5 g.

Para quantificação foi empregada a técnica de GFAAS e a exatidão do método foi verificada com análise de amostra de CRM de cobre. Os autores reportaram recuperação de 96,6% para Mn e 113 % para Co em relação aos valores certificados.

Neste trabalho utilizou-se placa de aquecimento e um forno de micro-ondas com cavidade para digestão de amostras de cobre para determinação direta de Au e Ag por ICP OES.

2.4 COLETORES ALTERNATIVOS AO CHUMBO

Conforme já foi citado, no método de FA os metais preciosos são solubilizados em um metal em fase líquida, chamado “coletor”, formando uma liga. Ferro, níquel ou cobre geralmente ocorrem na natureza associados com os metais preciosos e seria de se esperar que fossem os melhores coletores para estes metais. Entretanto o chumbo tem a vantagem de ser facilmente eliminado durante o estágio de copelação. Os outros coletores devem ser removidos quimicamente, durante um segundo estágio de separação. Isto requer mais tempo e envolve riscos de perdas que podem ser maiores do que quantidades de metais preciosos não coletados pelo chumbo durante o processo de fusão ou perdas na copelação¹⁷.

O níquel na forma de NiS é um coletor muito utilizado e mais eficaz na solubilização de todos os PGE, porém a recuperação do Au é geralmente baixa, devido a dificuldade na digestão da liga causada pela presença de sulfeto, que forma enxofre elementar o qual protege o Au do ataque químico da água régia. No procedimento de NiS-FA o botão obtido na etapa de fusão é moído e dissolvido em ácido clorídrico. O Au e PGE são precipitados como sulfetos ou metais. O precipitado é filtrado, lavado, dissolvido para quantificação dos metais por FAAS, ICP OES ou ICP-MS, ou então o Au e PGE são diretamente determinados no precipitado pelo método de ativação neutrônica, neste caso com uma boa recuperação do Au¹⁶. Entretanto, além de sua conhecida toxicidade, este é um procedimento de custo mais elevado e não é um coletor quantitativo para o elemento Au, cuja determinação é importante na comercialização dos produtos intermediários e matéria-prima na Indústria de produção de cobre.

O estanho é usado como coletor sendo adicionado na forma de SnO₂, de maneira análoga ao procedimento com PbO. Ele não é largamente utilizado, embora a literatura diz que efetivamente ele é um bom coletor para todos metais preciosos. Porém, existem muitas dificuldades na dissolução do botão e determinação dos metais, principalmente

para os elementos Au, Pt e Pd, o que explica o fato de não terem sido encontrados artigos recentes com uso de Sn como coletor e nenhuma referência para análise de amostras de cobre.¹⁶

Foram encontrados vários trabalhos da década de 1960, utilizando o cobre ou uma liga de Cu, Fe e Ni como coletores de Au e PGE e utilização de técnicas de separação com resina, cromatografia e cloração que tornam o processo bastante laborioso^{37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45,46}. Os autores denominaram o método de “novo Fire Assay”. Em 1961 Beamish e colaboradores³⁷ estudaram a recuperação dos PGE em amostras de minério e concentrado de Pt, reduzindo o Cu, Ni e Fe contido nestas amostras pela adição de carbono e formando uma liga destes metais com os PGE, de maneira análoga ao Pb-FA. Este estudo sugeriu que a liga de Cu, Ni e Fe poderiam extrair os PGE de amostras de minérios e concentrados destes metais.

Em 1965, Beamish e Banbury⁴⁴ determinaram Pt e Pd utilizando uma liga de Cu, Ni e Fe, obtendo botões de Cu com massas entre 25 g e 30 g. Eles solubilizaram a massa total do botão com uma mistura 300 mL de HCl e 5 ml de HNO₃, que foi sendo adicionada a intervalos de duas horas até digestão total do botão. Na etapa de separação do cobre, os autores utilizaram uma resina de troca iônica 20 – 50 *mesh* Dowex 50W-X8. Eles quantificaram Pt e Pd no pote de fusão, escória e resina para avaliar se houve a perda de analitos, como acontece quando se usa o Pb-FA. Os resultados mostraram que as perdas foram negligenciáveis, portanto a exatidão e precisão do novo método foram consideradas compatíveis com o método convencional, com a vantagem de não ser necessária a análise da escória e cadinho de fusão quando se usa o Pb-FA. Para quantificação de Pt e Pd foram empregados os seguintes métodos: gravimetria usando os reagentes tiofenol e dimetilglioxina para concentrações na faixa de mg g⁻¹ e espectrofotometria molecular usando soluções dos reagentes SnCl₂ e p-nitroso-metilanilina para concentrações na faixa de µg g⁻¹. Porém, vale salientar que a solubilização da massa total do botão prolonga o tempo de digestão e o preparo da liga Cu, Ni e Fe foi realizada em laboratório a uma temperatura de 1450° C. Neste mesmo ano, o autor aplicou este método para determinação de Ir⁴⁵.

Em 1966 Beamish e Banbury⁴⁶ solubilizaram Rh em botão de cobre em uma amostra de um minério sintético de um óxido contendo este metal, porém utilizando CuO como coletor e carbono como reagente redutor, eliminando a desvantagem do uso da liga Cu, Ni e Fe. A separação do cobre foi feita pelo uso de resina de troca iônica 20 – 50 *mesh* Dowex 50W-X8 e a determinação do Rh foi realizada por gravimetria usando

ácido tiobarbitúrico e espectrofotometricamente com SnCl_2 e absorvância medida no comprimento de onda de 475 micrometros. Eles sugeriram que o procedimento poderia ser aplicado em amostras reais de minérios sulfetados contendo Fe e Ni, desde que seja previamente eliminado o S da amostra por calcinação e adicionada quantidade suficiente de CuO para formação do botão.

Diamantatos⁴⁷ utilizou cobre como coletor na determinação de Au e Ag em amostras de minérios, concentrados e produtos de cobre. Neste procedimento foi utilizado ácido perclórico para digestão do botão de cobre. Para a separação do cobre, foi feita a precipitação de Au e Ag utilizando-se alternativamente ácido fórmico ou hidroquinona. A quantificação foi feita por FAAS. Os resultados obtidos foram comparáveis com Pb-FA. Entretanto, o procedimento é laborioso e usa grande quantidade de ácido, porque o autor também fez a digestão da massa total do botão de cobre.

Cockic e colaboradores⁴⁸ testaram o uso de Cu e Sn como coletores na determinação de Au e Ag em minérios e concentrados de cobre. Eles estudaram a influência dos componentes da amostra e composição da mistura de reagentes usados na fusão, para aumentar a exatidão da determinação. Segundo os autores os resultados foram promissores.

Não foram encontradas outras referências do uso de cobre como coletor no método de FA, considerando que o tema é bastante específico. O cobre seria um coletor mais apropriado para a determinação de Au, PGE e prata, devida a sua baixa toxicidade e ser um metal facilmente reciclável. O desafio seria determinar os metais nobres em presença do cobre, sem necessidade de sua separação da liga (botão de cobre) com estes metais, eliminando a desvantagem comparada ao uso do chumbo que é a facilidade e rapidez de separação deste metal da liga (botão de chumbo) na etapa de copelação.

Obata²⁰ fez a determinação direta de Au em amostra de cobre por ICP OES e obteve resultados com mesmo nível de exatidão e precisão comparado ao Pb-FA e gravimetria, com diferenças de menos de 3 %. Neste trabalho foi usada água régia (AR) para digestão da amostra em placa de aquecimento na temperatura de $130\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ por 50 minutos. Na etapa de preparo da amostra, o autor pesou 100 g de amostra de cobre metálico em forma de cavacos obtidos por furadeira, triturou em moinho e separou o cobre moído em três frações usando duas peneiras: uma de 0,1 mm e outra de 1,0 mm. As frações foram pesadas para se determinar as proporções, as quais foram utilizadas para compor a massa de amostra usada neste trabalho que foi 5 g. O autor

chamou atenção que este método foi usado para minimizar o erro devido à segregação do Au que geralmente ocorre no metal e fase sólida, nas concentrações usuais encontradas em amostras de cobre *blister*. O autor estudou o efeito da quantidade residual de AR nas soluções de trabalho e soluções de amostras sobre a intensidade no ICP OES (*Seiko Instruments Co.*, modelo SPS-3000) e demonstrou que um aumento na concentração de AR causou redução na intensidade da linha Au I 242,795, que foi empregada neste estudo. O resultado deste estudo indicou como ideal uma concentração residual igual a 0,12 % de AR na solução. Finalmente o autor estudou as interferências espectrais dos elementos presentes na amostra sobre a linha Au I 242,795 nm e encontrou uma linha do Fe próxima que foi corrigida por recurso do software, porém não especificou a linha. Também observou uma interferência espectral por sobreposição de uma linha de Mn não indicada sobre a linha Au I 242,795 nm e usou a medida de intensidade da linha Mn 257,610 nm para corrigir esta interferência. Segundo o autor, os resultados demonstram que a presença de uma massa acima de 1000 µg de Mn em 100 mL de solução de digerido da amostra, causa um erro positivo de 10 µg g⁻¹ no resultado na concentração de Au.

O trabalho anteriormente citado mostrou que é possível a determinação direta de Au em amostras de cobre com exatidão e precisão compatíveis com o método de Pb-FA, abrindo possibilidades de pesquisas para uso do cobre como coletor alternativo ao chumbo, que é um dos objetivos deste trabalho, haja vista que a necessidade de uma etapa prévia para separação do cobre era apontada como uma desvantagem em relação ao uso do chumbo¹⁷.

2.5 A AUTOMAÇÃO DO MÉTODO DE FIRE ASSAY

O *Fire Assay* convencional é um método laborioso, que trabalha com fornos a elevadas temperaturas comparado a outras técnicas e utiliza reagentes tóxicos contendo chumbo ou níquel. Devido a estas características, os analistas têm que usar incômodos equipamentos de proteção individual (EPI) e devem ser monitorados com exames médicos devido à exposição a metais pesados. Também são necessários eficientes sistemas de exaustão dos gases. A justificativa para a automação é porque este método continua sendo o mais aceito e empregado para a determinação de Au e PGE. Segundo Mcintosh e colaboradores⁴⁹ a tentativa de automação é dificultada por causa da elevada temperatura de fusão que danifica a parte eletrônica do robô. Portanto, a automação foi

buscada inicialmente para a eliminação da etapa de copelação, conforme ilustrado na Figura 6. Os autores mostram que a determinação direta dos PGE e Au no botão de chumbo pelo método de SPARK-OES, substitui a determinação gravimétrica do Au e suprime as etapas de copelação e partição para a determinação dos PGE ou Au por técnicas instrumentais. A empresa *Thermo Electron Corporation* desenvolveu um espectrômetro de emissão óptica especialmente projetado para análise direta do botão de chumbo, obtido na etapa de *Fire Assay*, conforme descrito no fluxograma da Figura 6, eliminando a etapa de copelação. Também desenvolveu um acessório para separação mecânica da escória e botão de chumbo e sua preparação para análise direta no espectrômetro.

Mcintosh e colaboradores⁴⁹ mostram que foram desenvolvidos mecanismos que permitiram a automação também da etapa de fusão. Os Autores citam que a automação completa vem sendo utilizada na empresa *Anglo Platinum*.

Dreisbach e Rose⁵⁰ descrevem um equipamento de *Fire Assay* automatizado, que consiste em um acoplamento de um sistema automatizado de fusão com um espectrômetro óptico que analisa o botão de chumbo obtido na etapa de fusão do método de FA, fazendo a determinação direta de Au, Ag, Pt, Pd e Rh. São duas unidades distintas, uma para fusão e outra para a quantificação. Na unidade de fusão já é feita a separação da escória e o preparo de botão de chumbo que é mecanicamente transferido para o espectrômetro óptico para a quantificação da concentração dos metais. O sistema de aquecimento do forno é por indução, o que praticamente elimina a radiação de calor para o laboratório, além de a temperatura de trabalho ser rapidamente alcançada, sem a necessidade de o forno ficar ligado por vinte e quatro horas, como no sistema convencional. Outra vantagem apontada pelo fabricante é que o recipiente de fusão pode realizar até cinquenta fusões. No sistema convencional, os cadinhos são utilizados em média entre duas e cinco vezes. Outra grande vantagem do sistema automatizado de fusão é a eficiência do sistema de exaustão, comparado aos fornos convencionais.

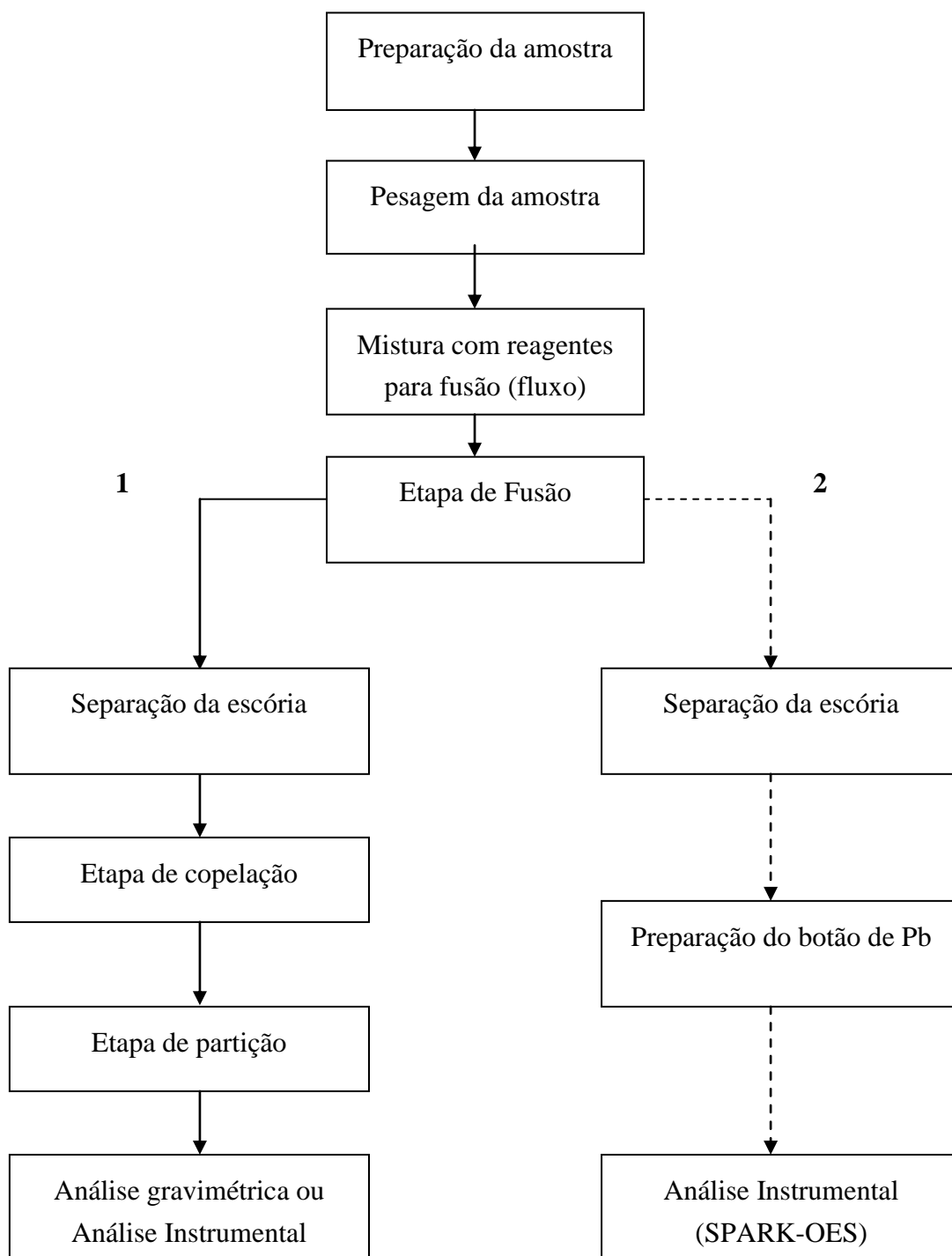


Figura 6: Fluxograma dos processos de FA a partir da etapa de fusão.

Nota: A linha contínua (1) representa o processo convencional e a linha tracejada (2) o processo automatizado.

Em uma parceria entre um fabricante alemão de equipamentos para laboratório,

a *Herzog* e a *Thermo Electron Corporation*, fabricante de instrumentos analíticos, uma empresa de produção de metais preciosos localizada na África do Sul automatizou um laboratório de *Fire Assay* para determinação de Au e PGE. A *Herzog* desenvolveu a robótica para o processo de Fusão. A *Thermo Electron Corporation* desenvolveu um acessório que automatizou a preparação do botão de chumbo e a introdução do botão no espectrômetro de emissão óptica.

A automação do método de FA representa uma consolidação do mesmo como um método apropriado para determinação dos metais nobres. Torna mais moderno um método secular e trazem significativos avanços, como o aumento na velocidade analítica e a eliminação de algumas desvantagens atribuídas ao mesmo. Porém, continua o uso do óxido de chumbo, com geração de resíduo de chumbo metálico e os equipamentos são de grande porte e ocupam grande espaço no laboratório. Outra consideração importante é o alto custo da automação, o que torna difícil a sua aplicação nas empresas mineradoras e produtoras de cobre, porque o custo é um importante fator neste segmento de mercado de materiais primários, sendo necessária uma criteriosa avaliação da relação entre custo e benefício. Portanto este trabalho visa buscar alternativas mais econômicas para a melhoria do método de FA, para aplicação neste segmento de mercado.

2.6 TECNOLOGIA LIMPA

Tecnologia limpa é a aplicação contínua de uma estratégia preventiva integrada em processos, produtos e serviços, incorporando o uso mais eficiente dos recursos naturais e, deste modo, minimizando resíduos e poluição⁵¹. Na literatura é freqüente encontrar referências em relação à Tecnologia Limpa como Produção Limpa (PL), Produção mais Limpa (P+L), Tecnologias mais Limpas, Química Limpa, Química Verde entre outras.

Utilizando a tecnologia limpa é possível observar a maneira como um processo de produção está sendo realizado e detectar em quais etapas deste processo as matérias-primas estão sendo desperdiçadas, o que permite melhorar o seu aproveitamento e diminuir ou impedir a geração do resíduo. O objetivo é satisfazer as necessidades da sociedade através de bens produzidos de forma ambientalmente correta, que utilizem fontes de energia eficientes e renováveis, materiais que não ofereçam risco, nem ameacem a biodiversidade do planeta, bem como passem por processos que gerem o

mínimo de resíduo possível⁵¹. Adália Marques⁵² na apresentação do 12º Encontro Nacional de Química Analítica em 2003, cujo tema foi “Química Analítica Moderna uma contribuição para a Química Limpa” destacou que a exemplo das demais áreas, a química, como ciência articuladora e interdisciplinar, tem se preocupado sobremaneira em discutir temas voltados para o desenvolvimento sustentável.

Segundo Kiperstok e colaboradores⁵¹ tradicionalmente a gestão ambiental adotou a abordagem de comando e controle, que se baseia na criação de dispositivos e exigências legais (comando) e de mecanismos para garantir o cumprimento destas (controle). Esta abordagem caracteriza-se pela não integração de fatores ambientais (ex.: água, ar, solo), fatores bióticos, sociais e a adoção de medidas de forma isolada, visando essencialmente ao controle da poluição, levando os setores produtivos, o governo e outros agentes de interesse a adotarem posições antagônicas e de confronto.

A tecnologia Limpa vem sendo proposta como estratégia eficaz de integração de interesses com a adoção de metodologias de prevenção da poluição sendo propostas para evitar os desperdícios de matérias-primas e energia, convertidos em resíduos sólidos, líquidos e gasosos, responsáveis por adicionar custos aos processos produtivos e gerar problemas ambientais. Atualmente é possível encontrar várias abordagens concorrentes promovidas no mundo por entidades nacionais e internacionais, entre elas:

PP ou P2 – Prevention Pollution, divulgada pela EPA, P+L – Produção mais Limpa, desenvolvida pela UNIDO e UNEP; Ecoeficiência, desenvolvida pelo WBCSD; Green Chemistry Centre of Excellence, da Universidade de York; Programas Tecnologias e Gestão Ambiental do SENAI; Rede TECLIM da Escola Politécnica da UFBA; O IBPS de Porto Alegre no Rio Grande do Sul; Grupo de Tecnologia Limpa em Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina; Serviços de Apoio a Tecnologias Limpas do Ministério da Ciência e Tecnologia.

Portanto o químico analítico deve pesquisar novas metodologias dentro do conceito de tecnologia limpa. A automação do FA citada anteriormente busca minimizar consumo de energia e emissão de poluentes, de acordo com os conceitos de tecnologia limpa. Outro exemplo é o trabalho de Chimilenko e colaboradores⁵³ que utilizaram um gerador de ultrassom de 22 kHz e entre 8 e 9 W cm⁻³ adaptado em um forno de fusão para acelerar o processo de FA. Os autores conseguiram reduzir a temperatura de 1100 °C para 1000 °C e o tempo de fusão 60 para 20 minutos. Também foi feita a digestão direta do botão de chumbo, primeiramente com ácido nítrico diluído de 1:3 e adicionalmente com água régia. A maior parte do chumbo foi removida como cloreto

por filtração. Os autores determinaram Ag, Pd e Au em amostras de diversos minérios por GFAAS. Para amostras com baixos teores de Au, foi necessária sua extração com metil isobutil cetona da solução digerida, antes de sua quantificação. Com este procedimento foi eliminada a etapa de copelação. Porém, mais eficaz seria a eliminação da poluição na fonte⁵¹ e interessante seria buscar além da automação a substituição do chumbo, como proposto pela equipe do professor Beamish^{37, 38, 39, 40, 44, 45, 46} da Universidade de Toronto no Canadá, Diamantatos⁴⁷ e Cockic e colaboradores⁴⁸.

2.7 TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS

Apesar das técnicas espectrométricas e o método de FA já serem empregados para a determinação de metais preciosos fazem algumas centenas de anos, o emprego conjunto dos dois foi citado por data H. de Lazo em 1927, quando ele concentrou ouro, prata e elementos do grupo da platina (PGE) em uma pérola de prata por FA e obteve o espectro do paládio empregando um espectrômetro com fonte de centelha. Esta combinação vem sendo empregada para determinar traços ou baixas concentrações de Au e PGE em rochas, minérios e materiais metalúrgicos^{6,15}. As técnicas mais empregadas são: a espectrometria óptica por arco voltaico e por centelha, espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) e com atomização por forno de grafite (GFAAS), espectrofotometria UV-VIS, espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) e mais recentemente ICP OES e ICP-MS.

Pyrzyuska⁵⁴ descreve os recentes desenvolvimentos na determinação de Au pelas técnicas espectrométricas e cita o desenvolvimento dos métodos de tratamento de amostras como a extração em fase sólida, coprecipitação e eletrodeposição e discute os avanços na ET-AAS e ICP-MS.

O procedimento de FA permite a determinação direta de Au e Ag por gravimetria, devido à possibilidade de se trabalhar com massas de amostras de até 100 g neste procedimento. Porém é necessário utilizar balança de alta precisão, com divisão de escala entre 0,001 e 0,0001 mg, de custo mais elevado que um espectrômetro de absorção atômica. Portanto, a maioria dos laboratórios emprega uma técnica analítica instrumental em combinação com o FA.

As técnicas analíticas mais populares empregadas na determinação de Au e Ag são a espectrofotometria UV-VIS e AAS com chama ou forno de grafite, pelo baixo custo dos instrumentos comparados às outras técnicas. A Organização Internacional

para Padronização (ISO) possui a norma ISO 10378:2005 que especifica para a determinação de Au e Ag em amostras de concentrados sulfetados de cobre, chumbo ou zinco as técnicas de FA e AAS. Porém vem crescendo o emprego da técnica de ICP OES, pela sua capacidade de trabalhar com matrizes complexas e pela maior velocidade analítica comparada à AAS.

Mais recentemente também vem crescendo o emprego da técnica de ICP-MS para a determinação de Au e Ag, pelos seus baixos limites de detecção^{23, 54,55, 56}. Barefoot⁵⁶ em um artigo de revisão sobre a utilização de ablação a laser e ICP-MS de alta resolução para determinação de Au e PGE em materiais geológicos, aponta o rápido crescimento no emprego deste método.

Segundo Pohl e Zyrnicki⁵⁷ o método de geração de vapor químico, tradicionalmente empregado na determinação de elementos formadores de hidretos como As, Te, Se, Sb, Bi, Ge, Sn, vem sendo citado em publicações recentes como alternativa na determinação de metais nobres com a reação com borohidreto. Eles confirmaram a formação de espécies voláteis de Au, Pd e Pt, empregando ICP OES. Luna e colaboradores⁵⁸ determinaram Au e Ag por geração de hidretos e AAS com tubo atomizador de quartzo aquecido eletricamente. Xu e Sturgeon⁵⁹ determinaram Au por geração de hidretos usando uma mistura de tetrahidroborato de sódio e tetraetilborato de sódio, em presença de micro quantidade de dietiltiocarbamato de sódio.

Outra tendência já citada anteriormente é a utilização da técnica de SPARK-OES na automatização do método de FA, com dois equipamentos comercialmente disponíveis. Já Jankowski e colaboradores⁶⁰ desenvolveram um método para determinação de Au, Ag, Pd e Pt em materiais geológicos por introdução contínua de pó em um espectrômetro de emissão óptica por plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES). O método proposto é baseado na pré-concentração seletiva dos metais por sorção sobre carvão ativado que são introduzidos de forma contínua no MIP-OES como um aerossol seco.

Para determinação de Ag em cobre eletrolítico, a técnica mais utilizada é a espectrometria de emissão óptica com fonte de arco voltaico. Porém, estes equipamentos deixaram de ser fabricados em dezembro de 2004. Uma metalurgia na Finlândia desenvolveu procedimento empregando ICP-MS de alta resolução e determinou Ag, entre outros elementos, com mesmo nível de exatidão que a técnica tradicional com arco voltaico.

Heitmann⁶¹ desenvolveu um método analítico para análise de cobre de alta

pureza, utilizando um protótipo de um equipamento de absorção atômica de alta resolução com de fonte contínua (CS FAAS), pela qual a Ag foi determinada com um nível de exatidão similar comparado ao obtido com a técnica de ICP-MS. Um equipamento da empresa Analytikjena AG já está disponível comercialmente desde setembro de 2004.

2.8 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA DE ARGÔNIO INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de emissão óptica por plasma de argônio indutivamente acoplado é uma técnica convencional, cuja fonte apresenta alto grau de estabilidade e características que minimizam os efeitos de interferências causados pela formação de compostos estáveis e é capaz de excitar vários elementos que não são possíveis de serem excitados por outras técnicas espectrométricas, devido a alta temperatura que alcança. A fonte de plasma é mais fácil de ser operada do que outras fontes convencionais como arco e centelha, especialmente para análise de soluções líquidas, porque combina o alto grau de estabilidade da centelha com a sensibilidade do arco. O plasma indutivamente acoplado apresenta uma vantagem particular por não necessitar de eletrodos eliminando contaminações e diminuindo o nível de ruído de fundo. Argônio é normalmente usado para geração do plasma. Ele passa continuamente através de uma tocha, consistindo de três tubos concêntricos, geralmente feitos de quartzo. Uma bobina de cobre circunda o topo da tocha, que está conectada a um gerador de radio frequência (RF). Quando uma potência (tipicamente de 700 a 1500 Watts) é aplicada na bobina, uma corrente alternada move-se entre a mesma e a tocha, oscilando a uma taxa correspondente ao gerador. Nos instrumentos esta frequência é 27 ou 40 MHz. Uma centelha é aplicada por um dispositivo elétrico chamado de Tesla, que gera uma descarga elétrica sobre o fluxo de gás que passa na bobina, provocando ionização de alguns átomos de argônio, gerando elétrons que são capturados pelo campo eletromagnético e acelerados por eles. Estes elétrons de alta energia colidem com outros átomos de argônio, arrancando mais elétrons e gerando mais íons^{62, 63, 64, 65, 66,67}.

Como em outras técnicas espectrométricas deve-se observar o problema de interferências. Em ICP OES, as interferências relatadas na literatura podem ser divididas em dois grupos: interferências espectrais e por efeito de matriz.

Toda interferência espectral tem sua origem tanto nos espectros inerentes ao

Argônio (característico e contínuo) como em espectros característicos e contínuos gerados de espécies moleculares, atômicas ou iônicas introduzidas ou geradas no plasma de argônio. Neste caso, a seleção de linhas analíticas nas determinações empregando ICP OES é sempre importante. O primeiro requisito é que a linha seja suficientemente sensível para obter o limite de quantificação desejado para o analito de interesse, principalmente em determinações de elementos traços. Entretanto, se o analito de interesse está presente em alta concentração na amostra, uma linha menos sensível pode ser selecionada^{62, 63}. Linhas sensíveis são normalmente chamadas linhas proeminentes em várias tabelas e atlas disponíveis na literatura para seleção de linhas⁶⁸. Apesar de existir um número de tabelas e atlas de linhas analíticas que podem guiar a seleção das linhas para os elementos de interesse, os possíveis elementos interferentes devem ser investigados experimentalmente para cada matriz particular, não esquecendo também de investigar possíveis interferências de elementos introduzidos na amostra na etapa de preparação da mesma para análise^{62, 66, 67}. Por exemplo, um método de digestão de amostra largamente empregado para preparo de amostras metalúrgicas para análise por ICP OES é a técnica de fusão com peróxido de sódio em cadinho de zircônio. O zircônio é introduzido na solução da amostra em apreciáveis quantidades e possíveis interferências espectrais devem ser observadas quando for estabelecido o método analítico. A seleção de linhas analíticas não será uma tarefa fácil, se não tivermos o conhecimento da composição da matriz da amostra. Uma maneira de verificar se a linha escolhida é livre de interferência é comparar os espectros do analito puro, do branco de reagentes, da amostra e do possível interferente^{62, 63, 67}.

As interferências de matriz são relacionadas ao sistema de introdução de amostras e a fonte plasma. No sistema de introdução de amostras, mudanças na concentração de ácido, no conteúdo de sólidos dissolvidos ou a presença de compostos orgânicos de uma solução para outra irá alterar as propriedades físicas, conseqüentemente afetará a eficiência de nebulização e deste modo o sinal analítico. Ácidos e elementos facilmente ionizáveis (EIE) são normalmente encontrados em matrizes de amostras analisadas em ICP OES. Tradicionalmente mais atenção foi dada ao estudo de interferências dos EIE. Estes elementos em excesso causam depressão do sinal analítico e aumento da radiação de fundo, na seguinte ordem: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$ ⁶⁹. Entretanto, estudos recentes mostraram que para as soluções ácidas, existem algumas propriedades físicas que são diferentes com relação à água. As mais importantes para ICP OES são: densidade, viscosidade, tensão superficial e volatilidade. Mudanças na

viscosidade e tensão superficial levam a alterações nas taxas de aspiração e nebulização; por outro lado, densidade e volatilidade afetam a taxa de transporte do aerossol através da câmara de spray. Isto provoca mudança na quantidade de solução que alcança o plasma e na intensidade de sinal gerada. Existe evidência que o efeito de matriz de alguns ácidos são mais pronunciados do que outros (ácido sulfúrico é um exemplo) e que soluções diluídas de ácidos menos viscosos e densos como nítrico e clorídrico são meios analíticos mais adequados⁶⁹.

Segundo Grotti e outros⁷⁰ os efeitos combinados de ácidos inorgânicos em ICP OES são, em termos gerais, mais complexos do que a simples adição dos efeitos. As mais relevantes interações são entre os ácidos clorídrico e nítrico e aquelas com ácido sulfúrico. Por causa de tais interações, os efeitos resultantes sobre os sinais analíticos são menores do que os esperados. A extensão de qualquer interação depende da natureza da interferência. Para os efeitos físicos relacionados com mudança na viscosidade da solução, uma atenuação do efeito ácido devido à presença de outro ácido à alta concentração foi evidente. No entanto, para interferências relacionadas com a mudança nas condições de excitação do plasma, os efeitos combinados são maiores do que a adição de efeitos simples⁷⁰.

Finalmente outro efeito de matriz conhecido é a supressão de sinal por excesso do elemento principal da matriz, quando da determinação de elementos traços. Este é o principal problema enfrentado pelo químico analista no desenvolvimento de procedimentos para análise de amostras metalúrgicas. Porém, estes efeitos podem ser minimizados buscando trabalhar com condições robustas de operação do instrumento e escolhendo procedimentos de solubilização das amostras que reduzam as interferências de matrizes e finalmente um criterioso estudo de seleção de linhas analíticas^{62, 67, 69 70}. Freitas⁶ desenvolveu procedimento para determinação de Pt e Pd em amostra de lama anódica de cobre, em uma liga de prata obtida por FA, contendo cerca de 99,9 % de Ag, sem separação da mesma. Obata²⁰ fez determinação direta de Au em cobre com concentração do metal em torno de 98,5 % por ICP OES.

A literatura sobre alternativas para a determinação de Au e Ag em amostras de cobre por FA não é muito vasta, haja vista a especificidade do tema, porém para amostras geológicas e ambientais existe uma vasta literatura sobre o tema. Vários métodos de separação são propostos como alternativa para o FA, como cloração, dissolução ácida, métodos de fusão, extração por solventes, coprecipitação, cromatografia, extração em fase sólida e eletrodeposição. Porém, são métodos com

similar ou menor velocidade analítica, quando comparados com o tempo necessário para uma separação por FA, que envolve apenas três etapas, com um tempo médio de análise de aproximadamente três horas. As críticas feitas na literatura sobre as desvantagens da técnica procedem, como a exposição a elevadas temperaturas, manipulação de cadinhos grandes, necessidades de EPI's específicos e incômodos, mas existe certo exagero, haja vista que os métodos alternativos citados são laboriosos, também há exposição ao calor nas chapas de aquecimento e muflas, geralmente envolvem mais etapas e um tempo maior de análise comparado ao FA.

Quanto a trabalhos divulgados na literatura propondo melhorias para o método ainda são em número reduzido. Apesar de ser uma técnica empregada a mais de 600 anos e ainda muito aplicada na determinação de Au e PGE em materiais de origem geológica, tem evoluído pouco. Somente neste século o método foi automatizado, entretanto o custo de automação é elevado para aplicação em Metalurgia de metais menos nobres, como cobre e níquel. A automação também tem a mesma desvantagem do método de FA tradicional que é o grande espaço necessário no laboratório para os equipamentos de automação. Este trabalho se propõe a preencher esta lacuna de pesquisas buscando melhorias no método de FA, pesquisando alternativas mais simples e de menor custo que a automação para aplicação na Metalurgia do Cobre, uma atividade em crescimento no Brasil.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas na Paranapanema S.A., quando não indicada a procedência, conforme lista a seguir:

- ânodo de cobre, produto intermediário em forma de placas de cobre com concentração aproximada de cobre igual a 99,5 %
- cobre revert, material recirculante de processo, formado por uma mistura de óxidos, sulfeto e silicato de cobre com concentração aproximada de cobre de 32 % à 40 %
- concentrado de cobre, matéria prima procedente de minas do Chile, Argentina, Bahia, Goiás e Pará, com concentração aproximada de cobre de 24 % à 38 %.
- cátodo de cobre com concentração aproximada de cobre igual a 99,995 %, procedente do Chile.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Marca Merck: ácido nítrico 65 % ($m\ m^{-1}$), ácido clorídrico 37 % ($m\ m^{-1}$), prata metálica PA (99,99 %), óxido de cobre PA (99,99 %), soluções de referência de prata $1000\ mg\ L^{-1}$, soluções de referência de ouro $1000\ mg\ L^{-1}$.
- Marcas diversas (Vetec, Quimex, Carlo Erba, F. Maia, outras): Monóxido de chumbo comercial (litargírio), carbonato de cálcio comercial, carbonato de potássio P.A., cloreto de sódio comercial, dióxido de silício PA, farinha de trigo de uso doméstico, peróxido de hidrogênio P.A., Grafite em pó.
- Solução de água régia recém preparada, soluções de ácido nítrico 1:4, 1:6, 1:1, água destilada / deionizada isenta de cloreto.

3.3 EQUIPAMENTOS

Os seguintes equipamentos foram empregados neste trabalho:

- Placas de aquecimento, marca Corning
- Estufa, marca Fanem
- Forno Mufla, marca Quimis
- Forno de Fusão, marca MERCI, modelo HPDC, tipo 302/08, ano 1982
- Forno de Copelação, marca MERCI, modelo HPDC, tipo 302/08, ano 1982
- Forno de micro-ondas, marca Milestone, modelo ETHOS 1
- Mufla de micro-ondas, marca Milestone, modelo Pyro 260 (**MW-1**)
- Mufla de micro-ondas, marca CEM, modelo Phoenix Airwave (**MW-2**)
- Balança semi-analítica 0,1 g, marca Mettler Toledo
- Balança semi-analítica 0,01 g, marca Mettler Toledo
- Balança analítica 0,0001 g, marca Mettler Toledo
- Balança micro-analítica 0,000001 g, marca Mettler Toledo, modelo MT 5

Neste trabalho foram utilizados os equipamentos do laboratório da empresa Caraíba Metais S.A., que mudou a razão social em novembro de 2009 para Paranapanema S.A., exceto os experimentos com a mufla de micro-ondas da CEM, que foram realizados no laboratório da empresa Bahia Pulp S.A. Foram empregados dois espectrômetros de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplados (ICP OES):

1. Equipamento 1 (**Equi.1**): ICP OES da marca Thermo Jarrell Ash, e modelo Íris AP.
2. Equipamento 2 (**Equi.2**): ICP OES da marca Perkin Elmer e modelo 4300 DV, com Auto Sampler, modelo AS-90 Plus.

A Tabela 5 mostra as especificações técnicas dos instrumentos e a Tabela 6 as condições operacionais utilizadas nos experimentos.

Tabela 5: Parâmetros de especificação técnica dos equipamentos de ICP OES

Parâmetros	Especificações técnicas	
	Equi.1	Equi.2
Vista	Axial	Axial e Radial
Grade de difração	Echelle - 54,5 linhas/mm	Echelle – 79 linhas/mm
Faixa espectral	175 a 1000 nm	165 a 782 nm
Detector	estado sólido (CID)	estado sólido (SCD)
Bomba peristáltica	três vias (0,2 a 5 mL/min)	três vias (0,2 a 5 mL/min)
Rádio frequência	27 MHz	40 MHz - free running
Nebulizador	V-groove	V-groove
Câmara de nebulização	ciclônica	ciclônica

Tabela 6. Parâmetros operacionais dos equipamentos de ICP OES

Parâmetros	Condições operacionais	
	Equi.1	Equi.2
Potência incidente	1150 W	1500 W
Fluxo do gás de refrigeração	15 L min ⁻¹	15 L min ⁻¹
Fluxo do gás de arraste	0,5 L min ⁻¹	0,6 L min ⁻¹
Taxa de aspiração da amostra	2 mL min ⁻¹	2 mL min ⁻¹
Tempo de integração	3 s	Ag = 1 s; Au = 6 s
Vista	axial	axial

3.4 ESTUDO PARA VERIFICAR INFLUÊNCIA DA AMOSTRAGEM NA DETERMINAÇÃO DE OURO E PRATA EM AMOSTRAS DE ANODO DE COBRE

Neste estudo foram investigadas as variações das concentrações de Au e Ag nas diferentes regiões do produto anodo de cobre, seguindo procedimento utilizado por Filzwieser⁵ para estudo do comportamento de impurezas e Ag nestas amostras. Foram escolhidas duas placas do produto (Figura 7) de dois lotes diferentes que foram cortadas em diversos pedaços para possibilitar a coleta de amostras na parte exposta ao ar, em contato com o molde e na parte central, conforme esquema mostrado na Figura 8.



Figura 7: Foto da placa de anodo e amostras selecionadas para análise

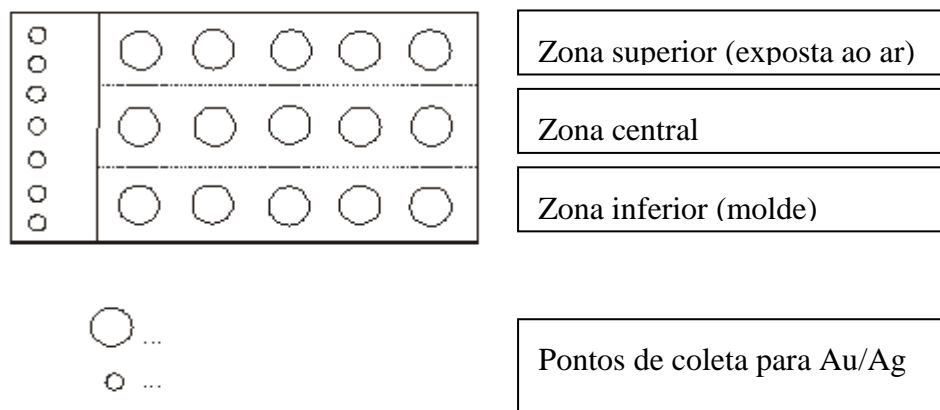


Figura 8: Esquema para coleta de amostras de anodo de cobre⁵.

3.5 AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA DIGESTÃO DE COBRE METÁLICO

Para este estudo foi utilizada uma amostra real de anodo de cobre de concentração conhecida e o método utilizado em rotina no laboratório para determinação de Au, Ag, Co, Fe e Zn empregando ICP OES (Equi. 1) nas condições de operação descritas nas Tabelas 5 e 6. As soluções de trabalho e digestão da amostra foram preparadas com água régia. Segundo nossa experiência, como as amostras de cobre metálico são facilmente solubilizadas em ácido nítrico para determinação de vários elementos como Se, Co, Ni, Sb, Fe, Zn e outros foi verificada inicialmente a eficiência na digestão da amostra somente com ácido nítrico para a determinação de Au e Ag e posteriormente em misturas com água oxigenada, ácido acético (HAc) e ácido clorídrico conforme indicado na Tabela 7, visando obter a melhor solução de digerido para introdução das amostras no ICP OES, para obtenção do máximo de eficiência de nebulização.

Em uma etapa seguinte foi realizada a medição das intensidades dos digeridos obtidos com ácido nítrico nas concentrações e misturas anteriormente testadas que solubilizaram toda amostra sem apresentar resíduos, após avaliação visual. O objetivo deste estudo foi verificar com que mistura se obtinha maior eficiência de nebulização, comparando-se as intensidades de radiação de Au e Ag obtidas de cada digerido, comparada com as intensidades medidas com a digestão com o método convencional usando água régia.

Tabela 7: Experimento para digestão de amostras de anodo de Cu por dissolução ácida.

Experimento	Reagente 1	Reagente 2
1	HNO ₃ 1:1 (20 mL)	N/A
2	HNO ₃ 1:4 (20 mL)	N/A
3	HNO ₃ 1:4 (10 mL)	H ₂ O ₂ (5 mL)
4	HNO ₃ 1:4 (10 mL)	HAc (conc.) (5 mL)
5	HNO ₃ 1:1 (10 mL)	HAc (conc.) (5 mL)
6	HNO ₃ (conc.) (15 mL)	HCl (conc.) (5 mL)
7	HNO ₃ (conc.) (5 mL)	HCl (conc.) (15 mL)
8	HNO ₃ 1:1 (5 mL)	HCl 1:1 (15 mL)

Nota: Digestão de amostra em chapa de aquecimento em temperatura aproximada de 170 ± 10 °C.

N/A: não aplicado.

3.6 DETERMINAÇÕES DE OURO E PRATA EM COBRE METÁLICO

O método convencional aplicado para determinação de Au e Ag em cobre e seus subprodutos por Pb-FA, requer uma etapa para separação prévia do cobre da amostra, conforme é mostrado no fluxograma da Figura 9. Nesta etapa, o cobre é inicialmente amalgamado com mercúrio e depois solubilizado em ácido sulfúrico. Uma solução de acetato de chumbo e ácido clorídrico é usada para precipitar prata e ouro. Após eliminação de traços de cloreto, o precipitado é então submetido à técnica de Fire Assay, seguindo o fluxograma indicado na Figura 10. Esta etapa preliminar de separação do cobre por dissolução ácida impõe uma baixa velocidade analítica para a determinação de Au e Ag em amostras de cobre.

Este procedimento foi usado como padrão para comparação dos resultados do procedimento de determinação direta de Au e Ag em amostras de cobre por ICP OES desenvolvido neste trabalho.

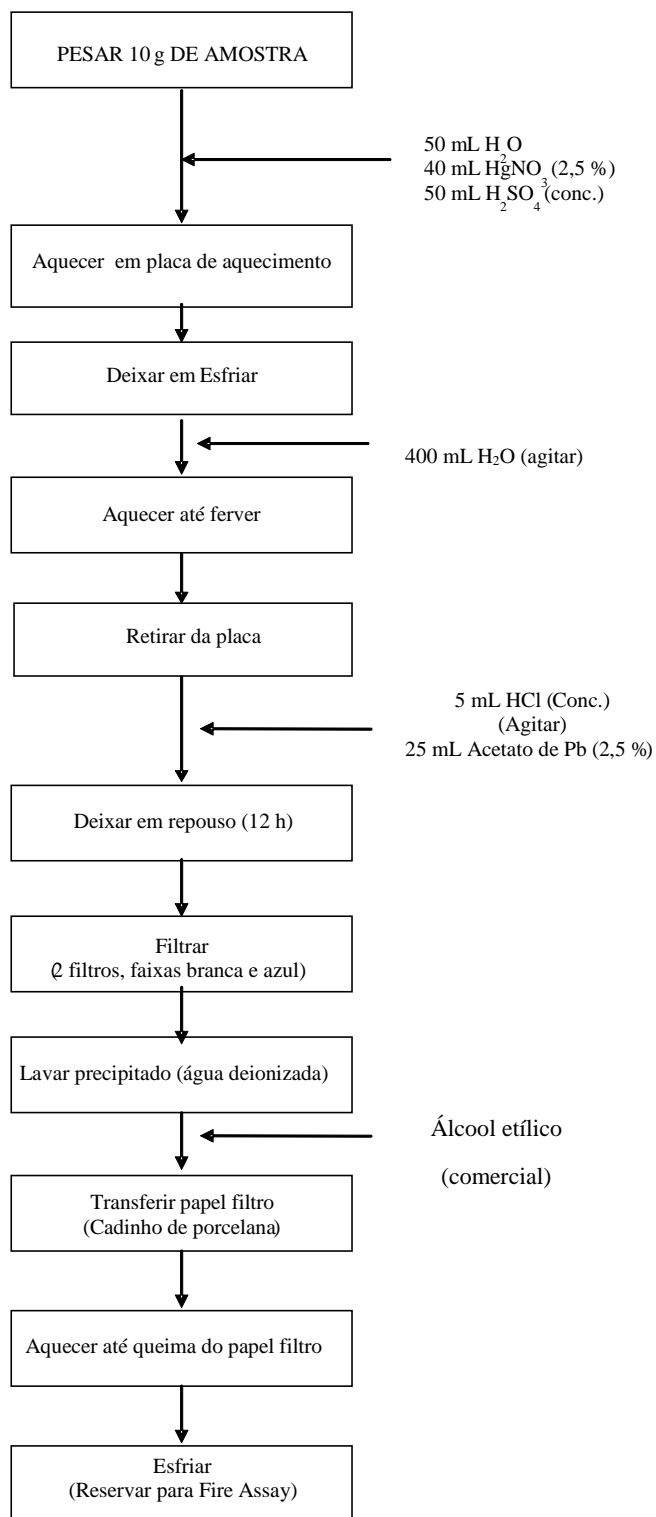


Figura 9: Fluxograma do procedimento para eliminação de Cu em amostras com altos teores.

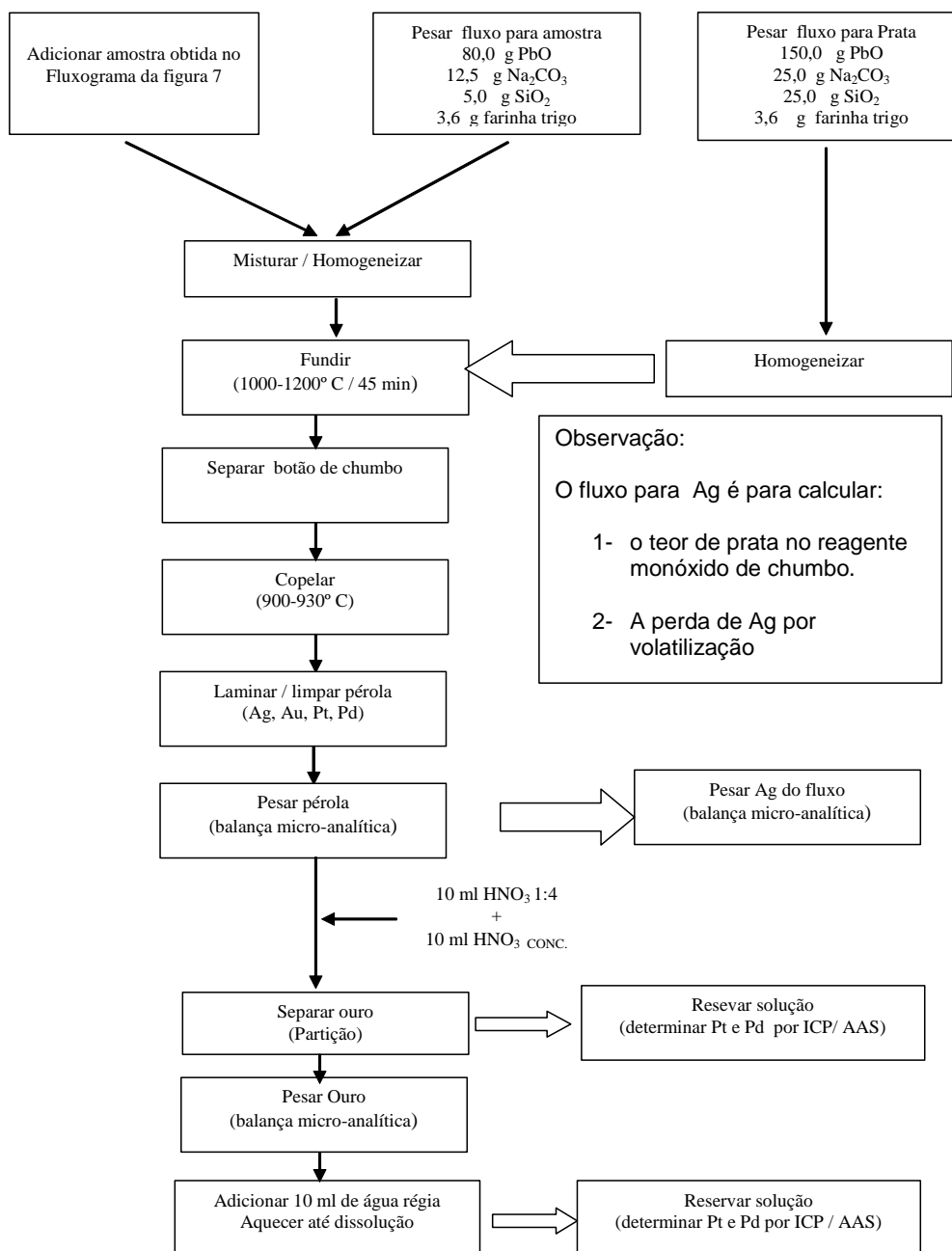


Figura 10: Procedimento clássico para determinação de Au e Ag por FA e Gravimetria

3.6.1 Seleção de linhas analíticas de trabalho

Inicialmente foi feito um estudo das linhas espectrais de Au e Ag, para seleção de linhas analíticas livres de interferências de cobre e com intensidade suficiente para uma

determinação quantitativa. Foi consultado o Atlas de informações espectral de Fassel e outros⁶⁸ para selecionar as linhas mais intensas. Para Au foram escolhidas: Au I 242,795 nm, Au I 267,595 nm e Au II 208,209 nm. Para Ag foram selecionadas as linhas: Ag I 328,068 nm, Ag I 338,068 nm, Ag II 243,779 nm e Ag II 241,318 nm.

Para esta investigação foi empregado o Equi. 2 nas condições de trabalho indicadas nas Tabelas 5 e 6. As soluções de trabalho com a matriz de cobre com concentração de 10000 mg L⁻¹, foram preparadas pela dissolução de 0,5 gramas de amostra de cátodo de cobre com baixa concentração de prata (aproximadamente 1 µg g⁻¹), em uma mistura de HNO₃ 65 % (m m⁻¹) e HCl 37 % (m m⁻¹) na proporção de 1:3 (AR). Foi adicionado o HNO₃ 65 % (m m⁻¹) e somente após ocorrer a reação a frio com o cobre, foi adicionado o HCl 37 % (m m⁻¹) e levado a chapa aquecedora para dissolução total do cobre e eliminação dos gases nitrosos. A solução com a matriz de cobre foi diluída em tubos de plásticos graduados (marca Sasted) de 50 mL, com adição de soluções padrões para a obtenção das soluções de trabalho conforme indicado na Tabela 8.

Tabela 8: Soluções de trabalho para estudo de linhas analíticas de Au e Ag

Solução de trabalho	Ag, mg L⁻¹	Au, mg L⁻¹	Cu, mg L⁻¹
P1	0,00	0,00	10000
P2	0,50	0,05	10000
P3	1,00	0,10	10000
P4	2,00	0,20	10000
P5	4,00	0,40	100000

3.6.2 Seleção dos parâmetros de trabalho no ICP OES

Foram realizados experimentos para determinar quais as condições adequadas para minimizar os efeitos da matriz de cobre sobre a determinação de Au e Ag, medindo-se a relação entre as intensidades de radiação das linhas de Mg II 285,213 nm e Mg I 280,270 nm em soluções de branco analítico na ausência e na presença de cobre (10000 mg L⁻¹), nos dois

ICP OES disponíveis no laboratório.

Empregando o Equi. 2 e solução de trabalho P3, da Tabela 8, foi feito um estudo para determinação da vazão ótima de trabalho para determinação de Au e Ag em presença de cobre.

Em outro momento, utilizando as soluções de trabalho citadas na Tabela 8, agora preparadas com água régia diluída na proporção de 1:1, foi empregado o Equi. 1 para avaliar os seguintes parâmetros operacionais: potência, vazão da bomba peristáltica e pressão do nebulizador, parâmetro empregado neste equipamento para ajuste da vazão do nebulizador. Neste período o Equi. 2 estava fora de operação. Este equipamento passou por manutenção corretiva e foi empregado para complementar o estudo do efeito da vazão do nebulizador sobre a intensidade da radiação medida na determinação de Au e Ag em cobre metálico.

3.6.3 Avaliação da exatidão do método para determinação de Au e Ag em amostras de cobre

Após definição dos parâmetros operacionais do ICP OES e da mistura ácida água régia diluída na proporção de 1:1 para digestão de amostra em placa de aquecimento, foi analisado o padrão de referência certificado de anodo de cobre CUAR1, com aproximadamente 98 % de pureza, fornecido pela CANMET, cuja composição esta descrita nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9: Composição da amostra CRM CUAR1, em relação aos valores certificados.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza 95 %
Au	2,3	0,3
Ag	294	7
As	145	18
Fe	76	4
Pb	864	36
Te	33	4
Sn	113	17

Tabela 10: Composição da amostra CRM CUAR1, em relação aos valores não certificados.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza 95 %
Sb	798	56
Bi	83	4
Ni	4109	611
Se	26	4

Também foram realizados experimentos para determinação de algumas figuras de mérito do método seguindo recomendação da IUPAC⁷¹ e do guia de validação do Inmetro⁷², como limites de detecção, quantificação, sensibilidade e linearidade.

3.6.4 Digestão em forno de micro-ondas

Um outro método de digestão utilizando forno de micro-ondas com cavidade foi desenvolvido, tomando por base um programa disponível na biblioteca do equipamento para digestão de metais, descrito na Tabela 11. A potência de trabalho foi ajustada em 1000 W e a pressão em 35 bar.

Tabela 11: Programação do Forno de micro-ondas para digestão de amostra de anodo de cobre

Etapa nº	Tempo (min.)	Temperatura 1 (° C)	Temperatura 2 (° C)
01	08:00	160	120
02	05:00	160	120
03	02:30	180	140
04	06:00	180	140
05	02:30	200	160
06	06:00	200	160

O fluxograma da Figura 11 mostra o método utilizado para digestão de amostras de cobre metálico empregando forno por micro-ondas:

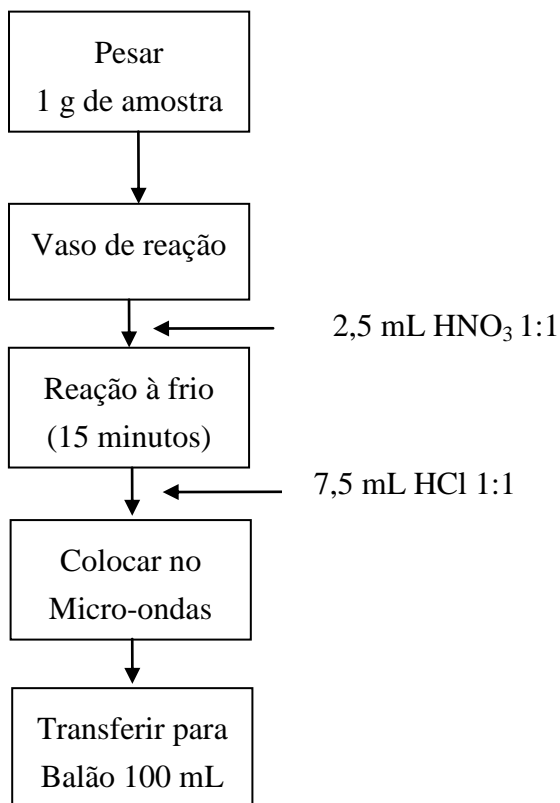


Figura 11: Fluxograma para digestão de amostra de anodo empregando Forno de Micro-ondas.

Segundo a literatura, o uso de água oxigenada adicionado ao ácido nítrico reduz a geração de vapores nitrosos e acelera a digestão de amostras orgânicas^{34,35}. Neste experimento foi testado o uso de água oxigenada na digestão de amostras de anodo, seguindo o fluxograma da Figura 12. Para a avaliação da exatidão deste método foram analisados dois padrões de referência certificados de anodo de cobre da CANMET, CUPD-1 e CUAR-1, que foram analisados também pelo método clássico de FA e gravimetria.

Foram realizados mais dois experimentos para comparação entre os métodos de digestão da amostra de anodo de cobre com adição de H₂O₂ em placa de aquecimento e por forno de micro-ondas. Foi utilizado o CRM CUAR-1 para avaliação da exatidão.

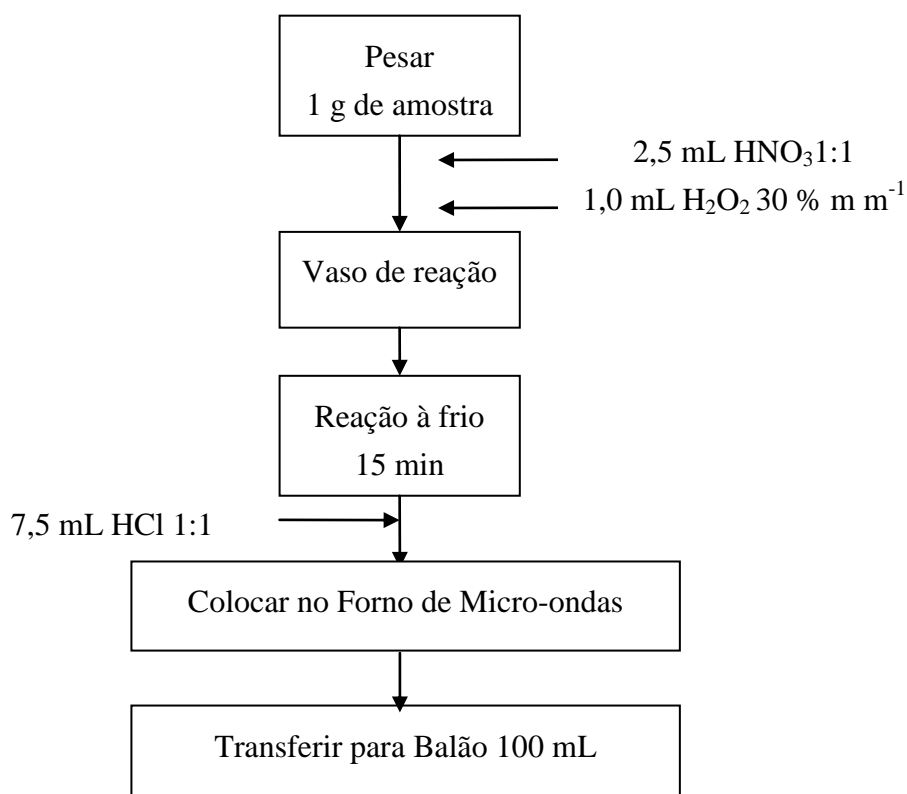


Figura 12: Fluxograma para digestão de amostra de anodo por MW e adição de H₂O₂

3.7 ESTUDOS VISANDO MELHORIAS DA TÉCNICA DE FIRE ASSAY

3.7.1 Estudo visando à redução da temperatura de fusão

Neste estudo utilizou-se a adição de K₂CO₃ com o objetivo de reduzir a temperatura de fusão, conseqüentemente reduzir o consumo de energia e exposição ocupacional ao calor, apontadas como desvantagens do método. Seguindo o fluxograma da Figura 10, foram selecionadas e analisadas amostras reais. Posteriormente estas amostras foram reanalisadas substituindo na etapa de fusão o reagente Na₂CO₃ pela mistura em partes iguais Na₂CO₃ e K₂CO₃ e temperatura de 920° C, a mesma usada na etapa de copelação, conforme destacado no fluxograma da Figura 13.

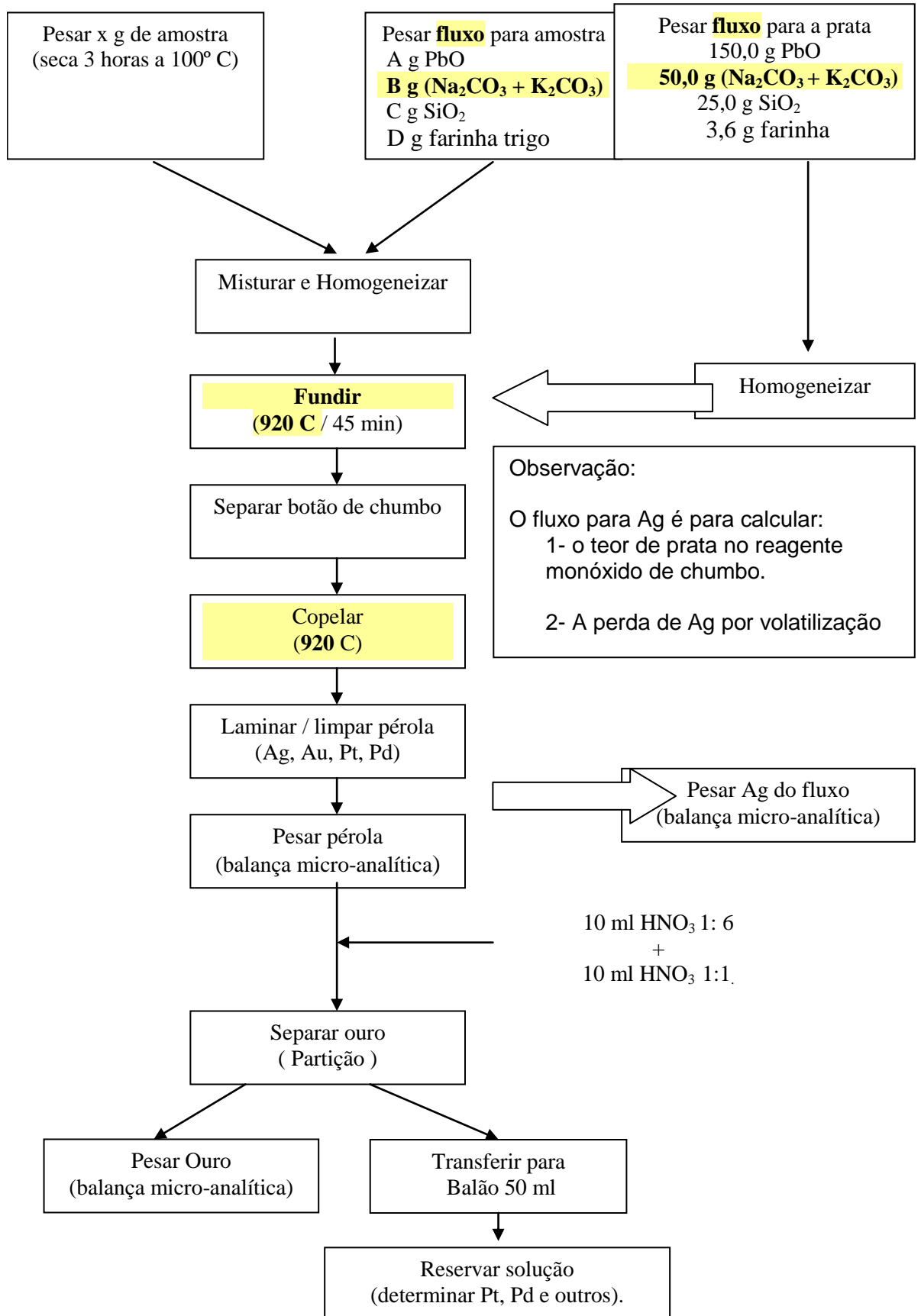


Figura 13: Método analítico proposto para determinação de Au e Ag por FA

Para verificação da exatidão do método proposto, foi analisado um material de referência certificado de concentrado de cobre, CU1C, da CANMET, Canadá, comparações de resultados de análise de amostras reais com o método convencional e participação em ensaio interlaboratorial e programa de medição interlaboratorial para certificação de material de referência.

3.7.2 Emprego de forno mufla por micro-ondas na etapa de Copelação

Neste trabalho empregou-se um forno mufla por micro-ondas (MW) com o objetivo de reduzir a exposição do analista a elevada temperatura e o espaço ocupado pelos fornos convencionais, além da redução do consumo de energia. Os experimentos foram realizados no laboratório da Paranapaema S.A. (mufla Milestone) e no laboratório da Bahia Pulp S.A. (mufla CEM), comparando-se os resultados de análise de amostras de concentrado de cobre do Chile, fornecido pela empresa CODELCO, que foram analisadas por um forno elétrico para copelação convencional, dos laboratórios da Parapanema S.A. e CODELCO.

A figura 14 mostra o forno elétrico convencional ao lado de um forno mufla por micro-ondas, utilizados neste experimento.



(a)



(b)

Figura 14: (a) Forno de copelação convencional; (b) Forno mufla por micro-ondas

3.7.3 Uso de cobre como coletor dos metais preciosos

Para uma avaliação inicial sobre o comportamento do óxido de cobre como coletor dos metais nobres foi seguido o método proposto no fluxograma da Figura 13, apenas substituindo o reagente óxido de chumbo. A amostra usada para o teste foi o cobre revert. A massa de amostra usada foi de 15 gramas. A Tabela 12 mostra os fluxos usados para a amostra e branco de reagentes. A massa maior de óxido de cobre no branco é para compensar a massa de cobre contida na amostra.

Tabela 12: Reagentes para fusão de amostra e branco a 920° C.

Fluxo	Massa de reagentes (g)				
	CuO	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	SiO ₂	Grafite
Amostra	40,0	40,0	40,0	5,0	0,9
Branco	50,0	45,0	45,0	3,0	3,0

A Tabela 13 mostra as condições dos testes realizados após avaliação dos resultados do teste inicial com cobre revert, desta vez utilizando mais duas diferentes amostras de concentrado de cobre. A Tabela 13 mostra a composição da amostras usadas.

Tabela 13: Condições experimentais usadas para teste de cobre como coletor

Teste	Fluxo	Temp. (°C)	CuO (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	K ₂ CO ₃ (g)	SiO ₂ (g)	Grafite (g)	KNO ₃ (g)	Tempo (min)
1	Revert	1150	45,0	45,0	45,0	3,0	3,0	-	45
2	Conc-1	1150	45,0	45,0	45,0	3,0	3,0	-	45
	Conc-2	1150	45,0	45,0	45,0	3,0	3,0	-	45
3	Conc-1	1180	45,0	45,0	45,0	0,5	3,0	-	60
	Conc-2	1180	45,0	45,0	45,0	0,5	3,0	-	60
4	Conc-1	1180	45,0	45,0	45,0	0,5	3,0	10,0	60
	Conc-2	1180	45,0	45,0	45,0	0,5	3,0	10,0	60
5	Conc-1	1180	45,0	45,0	45,0	0,5	3,0	20,0	60
	Conc-2	1180	45,0	45,0	45,0	0,5	3,0	20,0	60

Tabela 14: Composição das amostras usadas nos testes de Cu-FA

Amostras	Fornecedor	(%)Cu	(%)S	($\mu\text{g g}^{-1}$)Ag	($\mu\text{g g}^{-1}$)Au
Revert	Paranapanema	33,06	10,0	44	2,5
Concentrado	Andina	29,92	32,9	70	0,3
	Escondida	31,36	32,6	82	2,0

Uma solução de HCl 30% foi usada para a remoção da escoria agregada aos botões de cobre.

Após digestão das amostras dos botões de cobre, a quantificação do Au e Ag foi realizada por ICP OES, seguindo procedimento validado anteriormente.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 INFLUÊNCIA DA AMOSTRAGEM NA DETERMINAÇÃO DE Au E Ag EM AMOSTRAS DE ANODO DE COBRE

Os resultados obtidos neste estudo mostram que as concentrações de Au e Ag da placa de ânodo de cobre durante o processo de produção da mesma variam entre as regiões expostas ao ar, central e em contato com o molde, conforme pode-se verificar nas Figuras de 15 a 18. Resultados similares foram encontrados por Filzwieser⁵.

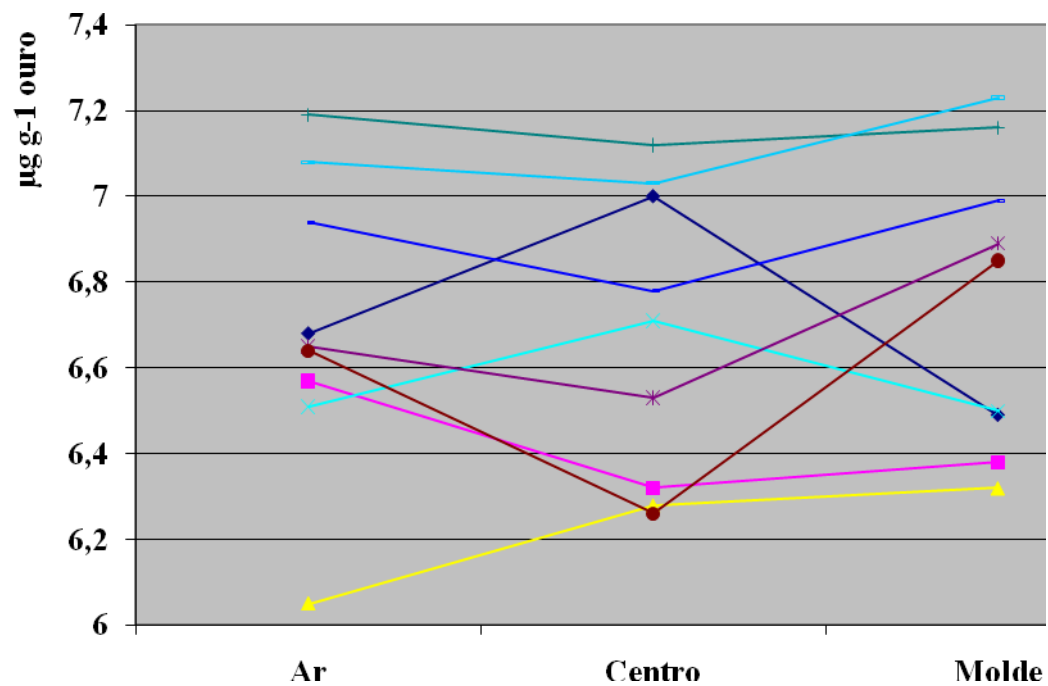


Figura 15: Variação da concentração de Au nas diversas regiões do anodo (lote A).

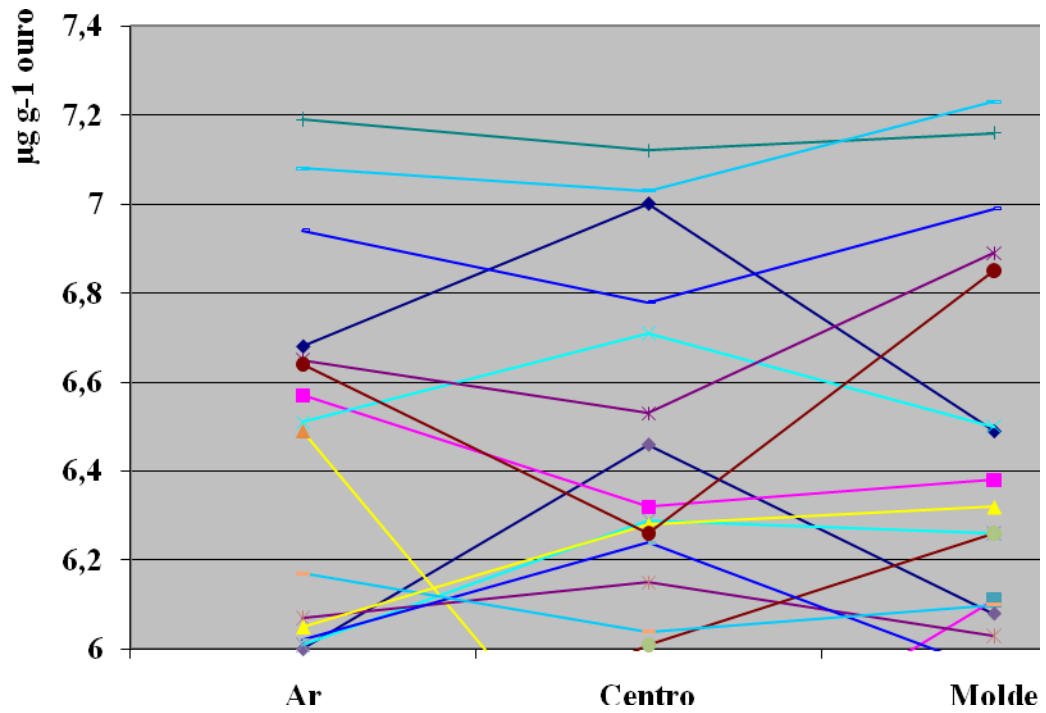


Figura 16: Variação da concentração de Au nas diversas regiões do anodo (lote B).

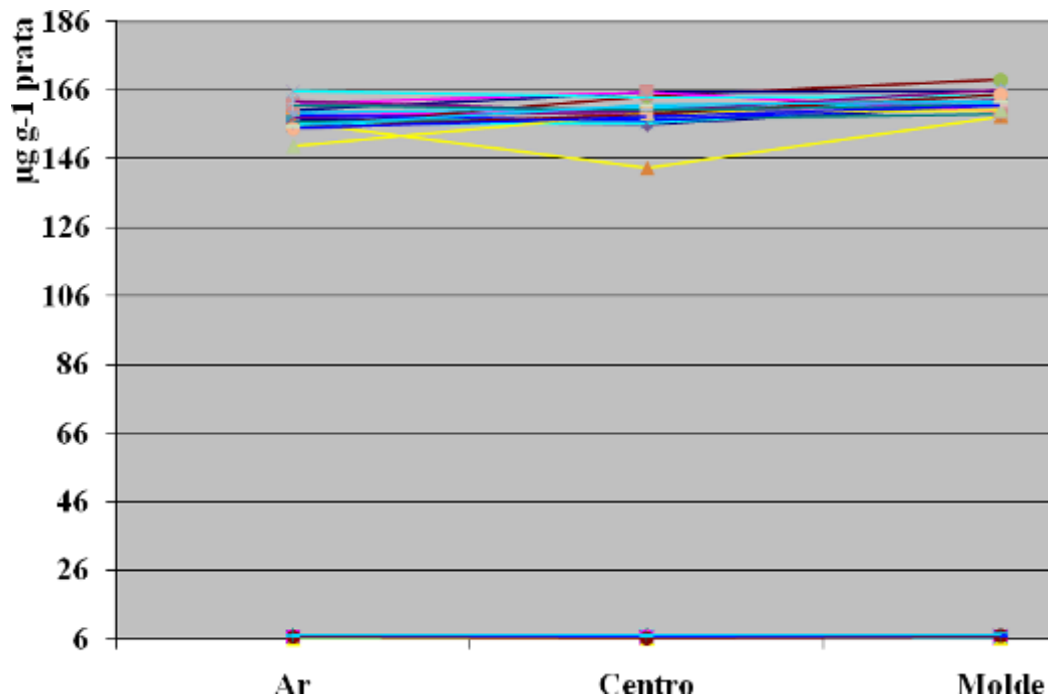


Figura 17: Variação da concentração de Ag nas diversas regiões do anodo (lote A)

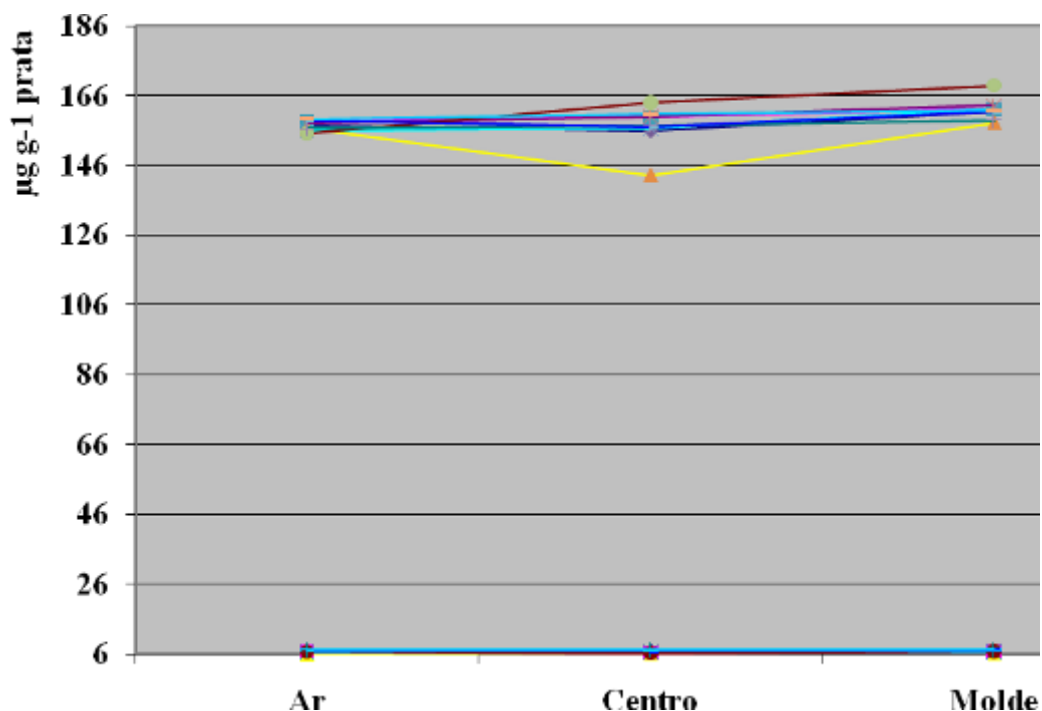


Figura 18: Variação da concentração de Ag nas diversas regiões do anodo (lote B).

Pelos resultados obtidos para estas amostras pode-se concluir que, dependendo da região do anodo analisada, existe uma diferença de aproximadamente $1 \mu\text{g g}^{-1}$ na concentração do Au. Não foi observada uma tendência clara sobre qual a região do anodo que tem a maior concentração de Au (molde, centro ou ar). Obata²⁰ chamou atenção para o erro devido à segregação do Au, que geralmente ocorre no metal em fase sólida, nas concentrações usuais encontradas em amostras de cobre blister. Este estudo comprova esta observação.

Quanto ao comportamento da distribuição da Ag no anodo, o estudo mostra que dependendo da região do anodo analisada há uma diferença de aproximadamente $10 \mu\text{g g}^{-1}$ e existe uma pequena tendência da região do molde apresentar maior concentração.

Baseado nestes resultados, este trabalho adotou como procedimento para retirada de amostras em metal de cobre, realizar furos que inicie na superfície e vá até o fundo da amostra, de maneira que possam ser retiradas limalhas de todas as regiões da amostras, ou seja, topo, meio e fundo. Somente assim é possível garantir uma tomada de amostra representativa para determinação de Au, Ag ou outros elementos de interesse. Diferente do proposto por Obata²⁰, como procedimento para preparo das amostras de cobre metálico, optou-se por fundir as limalhas de cobre retirados por furadeira em um cadinho de grafite, em forno mufla na temperatura de 1100°C , para garantir uma amostra homogênea e furar a massa fundida, conforme mostra a figura 19.



Figura 19: Amostra de cobre metálico submetida ao procedimento proposto para amostragem.

4.2 AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA DIGESTÃO DA AMOSTRA

A Tabela 15 mostra as misturas testadas para digestão de amostras de anodo de cobre, como alternativa ao uso da solução de água régia (AR), com as respectivas observações sobre os resultados obtidos. Os resultados indicam que com o uso de solução de HNO_3 1:4, apenas a mistura com H_2O_2 , foi eficaz na digestão da amostra. Com relação ao comportamento das soluções contendo HNO_3 1:1, todas as soluções testadas foram efetivas na digestão, sendo que na mistura com H_2O_2 , observou-se redução no tempo de digestão da amostra de 60 para 45 minutos. Foram consideradas eficazes (digestão total) as soluções ácidas que geraram digeridos límpidos, sem presença de sólidos em suspensão.

Tabela 15: Observações sobre digestão de amostra de anodo com diversos ácidos e misturas.

Experimento	Mistura		Observação
	Reagente 1	Reagente 2	
1	HNO ₃ 1:1	-	Digestão total em uma hora
2	HNO ₃ 1:4	-	Partículas em suspensão, digestão parcial
3	HNO ₃ 1:4	H ₂ O ₂	Digestão total em uma hora
4	HNO ₃ 1:4	HAc (conc.)	Partículas em suspensão, digestão parcial
5	HNO ₃ 1:1	H ₂ O ₂	Digestão total em 45 minutos
6	HNO ₃ 1:1	HAc (conc.)	Digestão total em uma hora

Nota: HAc é usado como abreviatura para ácido acético.

A Tabela 16 mostra o efeito dos diferentes digeridos de amostras de anodo de cobre sobre as intensidades de emissão de Au e Ag, medidas no ICP OES (Equi.1), quando comparadas as obtidas com a solução de digestão de AR (procedimento recomendado).

Para a linha Ag I 328,068 nm, não foram observadas variações significativas (menor que 5 %), com o uso da solução de AR invertida. Para as demais soluções de misturas testadas, houve redução de intensidade de radiação entre 6 % (HNO₃ 1:1 + HAc) e 25 % (HNO₃ 1:4 + H₂O₂) e um aumento significativo de 11% com o uso da solução de AR 1:1. Já para a linha Ag I 338,289 nm não foram observadas variações significativas (menor que 5 %), com o uso da soluções de AR invertida, HNO₃ 1:1 e HNO₃ 1:1 + HAc. Com exceção da solução de AR 1:1, que também causou um aumento de 11% na intensidade de radiação, as demais soluções testadas provocaram queda do sinal entre 7% (HNO₃ 1:1 + H₂O₂) e 18%

(HNO₃ 1:4 + H₂O₂).

Para a linha Au I 242,795 nm, não foram observadas variações significativas (menor que 5 %), com o uso das soluções de AR invertida e AR 1:1, porém foram observadas reduções na intensidade do sinal para as demais soluções testadas entre 6% (HNO₃ 1:4 + H₂O₂) e 10 % (HNO₃ 1:1 + HAc e HNO₃ 1:1).

Estes resultados confirmam estudos recentes mostrando que para as soluções ácidas, existem algumas propriedades físicas que são diferentes com relação à água. As mais importantes para ICP OES são: densidade, viscosidade, tensão superficial e volatilidade. Mudanças na viscosidade e tensão superficial levam a alterações nas taxas de aspiração e nebulização; por outro lado, densidade e volatilidade afetam a taxa de transporte do aerossol através da câmara de spray. Isto provoca mudança na quantidade de solução que alcança o plasma e na intensidade de sinal gerada.

Obata²⁰ demonstrou que um aumento na concentração de AR causou redução na intensidade da linha Au I 242,795 nm, que foi empregada para análise de amostras de cobre “blister”, uma matriz similar ao anodo de cobre. Portanto, o uso da solução de água régia diluída na proporção de 1:1, foi escolhida para digestão de amostras de cobre, visando o desenvolvimento de um novo procedimento para determinação de Au e Ag por ICP OES, porque a diluição reduz os já citados efeitos nocivos dos ácidos quando empregada esta técnica. Além disso, para o elemento Ag, os resultados obtidos neste trabalho mostraram haver um aumento significativo de 11% na intensidade de radiação com o uso da solução de AR 1:1 comparada com a solução de AR convencional.

Tabela 16: Comparação das intensidades de radiação dos elementos Au e Ag em amostra de cobre em variadas matrizes e concentrações medidas no ICP OES.

Mistura		Intensidade da radiação (contagens por segundo)		
Reagente 1	Reagente 2	Ag I 328,068 nm	Ag I 338,289 nm	Au I 242,795 nm
HNO₃ (conc.) (5 mL)*	HCl (conc.) (15 mL)*	977 ± 2	486 ± 1	55,5 ± 0,2
HNO ₃ 1:4 (10 mL)	H ₂ O ₂ (5 mL)	735 ± 13	398 ± 7	52,2 ± 0,7
HNO ₃ 1:1 (20 mL)	NA	881 ± 1	462 ± 1	49,8 ± 0,1
HNO ₃ 1:1 (10 mL)	H ₂ O ₂ (5 mL)	837 ± 8	451 ± 4	50,9 ± 0,9
HNO ₃ 1:1 (10 mL)	HAc ^{**} (conc.) (5 mL)	919 ± 2	478 ± 2	50,1 ± 0,1
HNO ₃ (conc.) (15 mL)***	HCl (conc.) (5 mL)***	927 ± 2	467 ± 1	53,1 ± 0,4
HNO ₃ 1:1 (5 mL)****	HCl 1:1 (15 mL)****	1085 ± 21	538 ± 4	57,2 ± 0,3

Nota: AR*, HAc** (ácido acético), AR invertida***, AR 1:1****. Resultados da média (n = 3).

4.3 DETERMINAÇÃO DE OURO E PRATA EM COBRE METÁLICO

A determinação de Au e Ag em cobre empregando o método de Fire Assay usando chumbo necessita de uma etapa para a separação do cobre porque se presente em

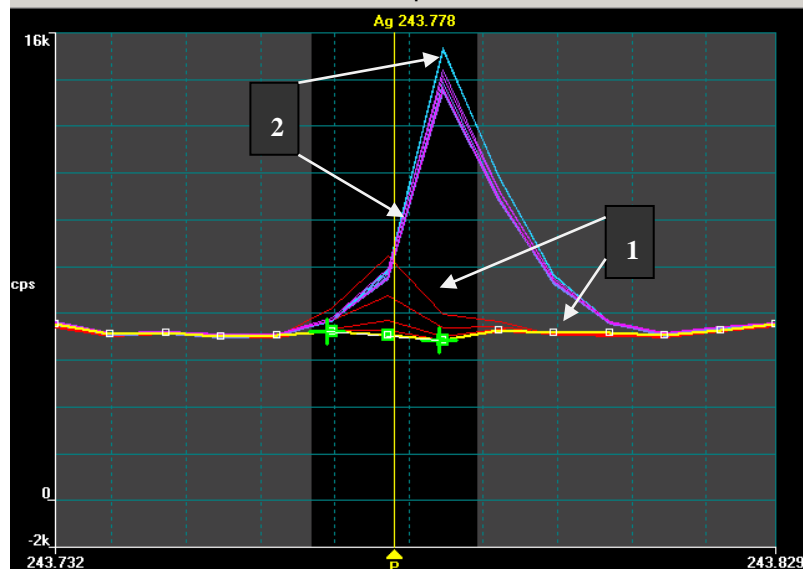
concentração elevada na amostra, parte dos metais nobres vai se solubilizar no cobre que vai para a fase de silicatos (escória). Isto torna o procedimento bastante laborioso e com baixa velocidade analítica, conforme mostra o fluxograma da Figura 9, onde somente na etapa de precipitação da prata e ouro são necessárias doze horas. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método alternativo para a determinação do ouro e prata em matriz de cobre sem necessidade de separá-lo, empregando o método de digestão ácida com solução de água régia a 50 % em água (v/v) e quantificação por ICP OES, pela capacidade desta técnica de determinar metais em matrizes complexas. Os resultados obtidos são mostrados nos itens a seguir.

4.3.1 Seleção de linhas analíticas de trabalho

As Figuras de 15 a 20 mostram respectivamente as imagens dos espectros obtidos para as três linhas de Ag e Au de maiores intensidade, selecionadas na literatura e na biblioteca disponível no equipamento 2.

Analisando os espectros para a linha Ag II 243,779 nm (Figura 15), observa-se que esta apresenta baixa intensidade e sofre uma interferência por sobreposição de uma linha intensa de cobre, cuja informação não se encontra disponível na literatura especializada⁶⁸. Além disso, verifica-se elevado sinal devido ao espectro contínuo emitido pela matriz de cobre. Portanto, esta linha de emissão não é adequada para a determinação de Ag em matriz de cobre. As linhas de emissão Ag I 328,068 nm (Figura 16) e Ag I 338,289 nm (Figura 17), não sofrem interferência espectral e apresentam boa sensibilidade para a determinação de Ag em matriz de cobre.

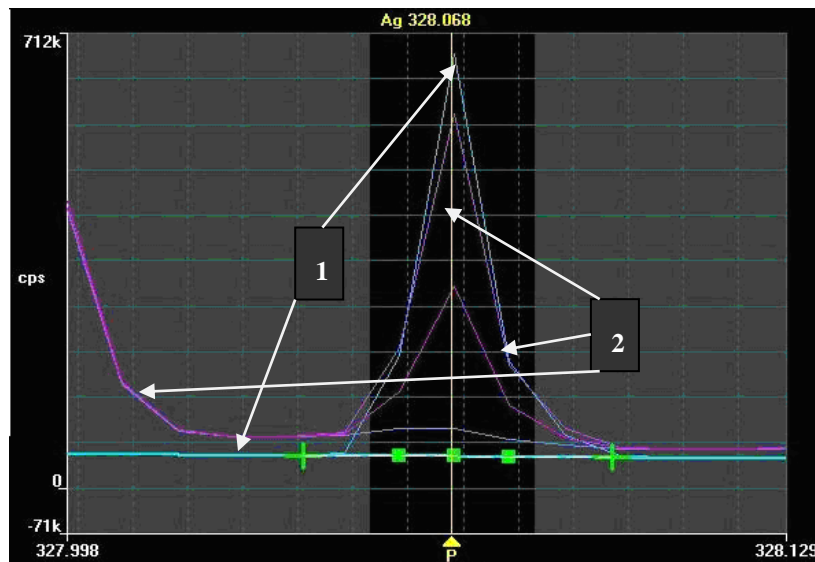
Intensidade (cps)



Comprimento de onda (nm)

Figura 20: Espectro da linha Ag II 243,779 nm; amarelo e vermelho (1): soluções de branco e de trabalho de Ag na ausência de cobre; lilás e azul (2): soluções de branco e Ag na presença de cobre 10.000 mg L⁻¹.

Intensidade (cps)



Comprimento de onda (nm)

Figura 21: Espectro da linha Ag I 328, 068 nm; Azul(1): soluções de branco e de trabalho de Ag na ausência do cobre; Lilás(2): soluções de branco e de trabalho Ag na presença de cobre 10.000 mg L⁻¹.

Intensidade (cps)

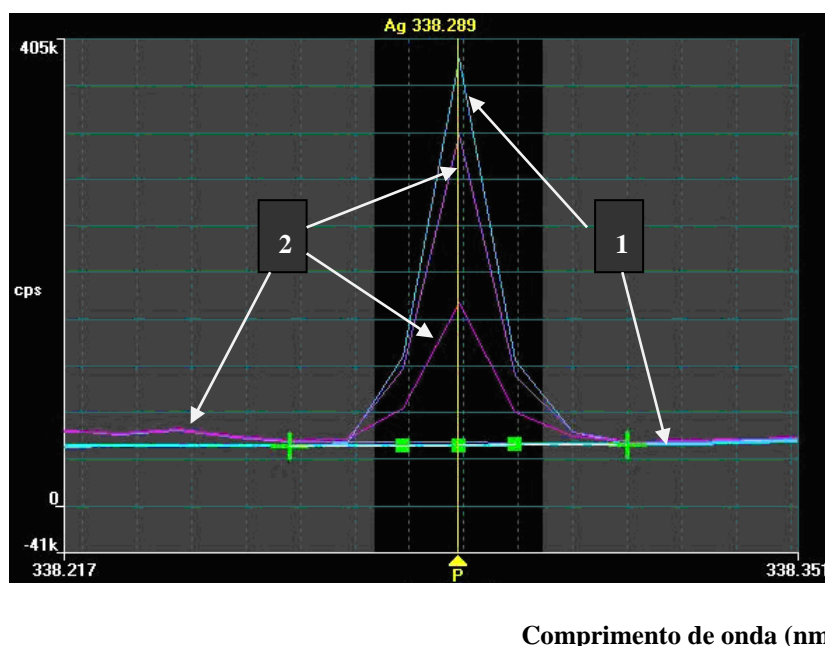


Figura 22: Espectro da linha Ag I 338, 289 nm azul (1): soluções de branco e de trabalho de Ag na ausência do cobre; lilás e rosa (2): soluções de branco e de Ag na presença de cobre 10.000 mg L⁻¹.

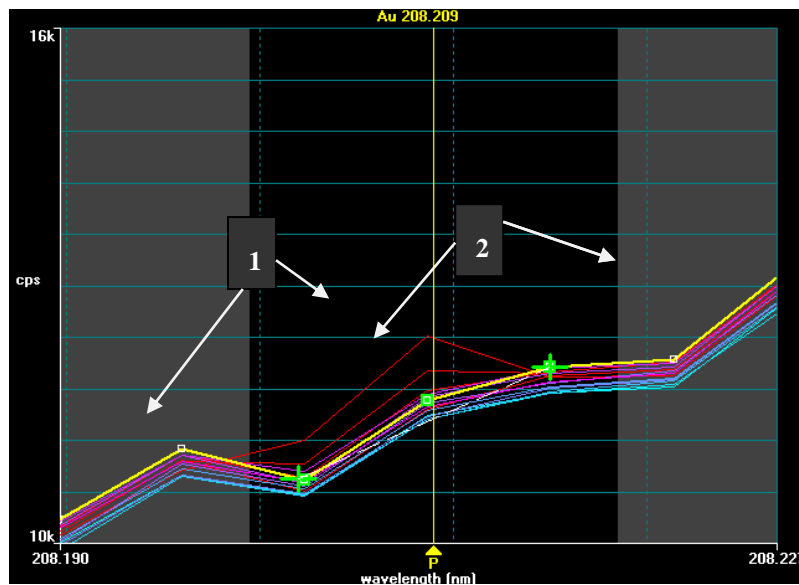
Na Figura 18 está mostrado o espectro para a linha de emissão Au II 208, 209 nm. Observa-se que esta linha apresenta baixo valor de intensidade e sofre uma interferência devido ao elevado sinal de espectro contínuo da matriz de cobre, causando uma baixa relação sinal/ruído. Além disso, segundo a literatura⁴⁰, cobre tem a linha de emissão Cu II 213,598 nm, o que justifica a intensidade crescente para maiores comprimentos de onda, mostrada no espectro. Portanto, esta linha não é recomendada para a determinação de Au em matrizes com alta concentração de cobre.

Analisando o espectro para a linha Au I 242,795 nm (Figura 19), observa-se que é a linha com maior sensibilidade e não sofre interferência espectral por sobreposição, devido ao cobre. Verifica-se também interferência devido ao elevado sinal de espectro contínuo da matriz de cobre, que pode ser corrigida por recurso do software do equipamento. Segundo Obata²⁰ esta linha também sofre interferência espectral devido ao manganês, que pode estar presente no anodo de cobre⁷⁰. Portanto, esta é uma linha que pode ser selecionada para a determinação de Au em matriz de cobre, desde que seja feita uma avaliação preliminar da amostra, quanto à presença de Mn.

A linha de emissão Au I 267, 595 nm (Figura 20), apresenta menor intensidade em relação a linha Au I 242,795 nm, não sofre interferência espectral por sobreposição. Entretanto, verifica-se também interferência devido ao elevado sinal de espectro contínuo da

matriz de cobre, além da presença de uma linha de emissão intensa de cobre à direita, não citada na literatura⁴⁰, que também pode ser corrigida por recurso de software do equipamento. Esta linha apresenta uma boa relação sinal/ruído, portanto também pode ser utilizada para a determinação de Au em matrizes com alto teor de cobre.

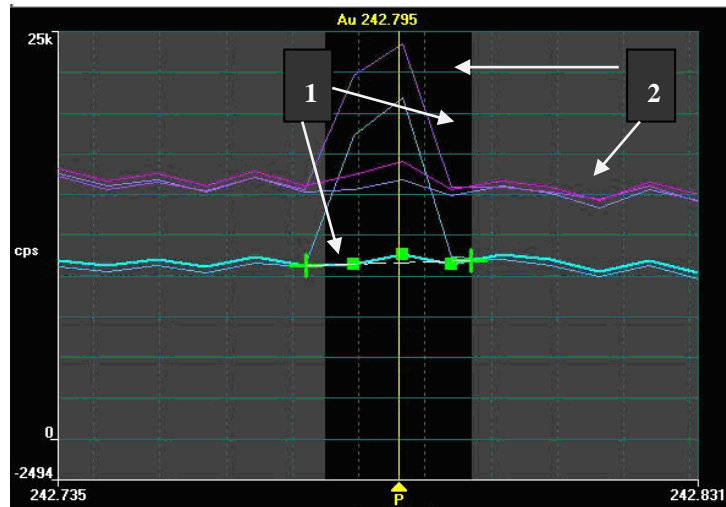
Intensidade (cps)



Comprimento de onda (nm)

Figura 23: Espectro da linha Au II 208, 209 nm, azul e vermelho (1): soluções de branco e de trabalho de Au na ausência de cobre; rosa e amarelo (2): soluções de branco e de trabalho Au na presença de cobre 10.000 mg L⁻¹.

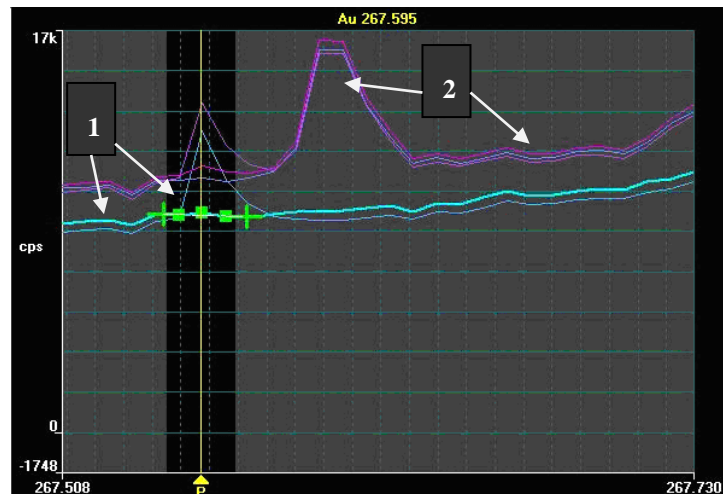
Intensidade (cps)



Comprimento de onda (nm)

Figura 24: Espectro da linha Au I 242, 795 nm: Azul (1) soluções de branco e de trabalho de Au na ausência de cobre; lilás e magneto (2): soluções de branco e de trabalho Au na presença de cobre.

Intensidade (cps)



Comprimento de onda (nm)

Figura 25: Espectro da linha Au I 267, 595 nm: Azul (1) soluções de branco e de trabalho de Au na ausência de cobre; lilás e magneto (2): soluções de branco e de trabalho Au na presença de cobre 10.000 mg L⁻¹.

4.3.2 Avaliação da robustez

Segundo Todoli e Mermet⁶⁹ e Grotti⁷⁰ e colaboradores, efeitos de matriz devido à presença de elementos majoritários da amostra, neste caso o cobre, elementos facilmente ionizáveis e presença dos ácidos e suas misturas causam mudanças nos parâmetros operacionais no ICP OES. Estes parâmetros podem ser classificados, de uma maneira geral, em dois grupos: o primeiro consiste nos efeitos físicos sobre a solução do digerido como a mudança na tensão superficial e alteração da viscosidade, que afetam as taxas de aspiração e nebulização da amostra e o segundo grupo formado por alterações na densidade e volatilidade, que alteram a massa de amostra que é transportada para o plasma. A presença de elementos interferentes dentro do plasma pode afetar o sinal analítico por causa de mudanças nas suas características térmicas e na eficiência de excitação dos analitos. O uso de condições operacionais robustas em ICP OES com vista axial é recomendado para minimizar estes efeitos em amostras de matriz complexa como a usada neste trabalho.

Trevisan e Nóbrega⁷³ relataram que o mínimo de interferência ocorre em equipamentos com vista axial quando a relação Mg II/Mg I é maior que oito (8). Os resultados obtidos neste estudo mostraram que esta condição só foi alcançada no Equip. 2 para todas as variações estudadas de potência e concentração de Água Régia (AR), na presença e ausência de cobre (Tabelas 17 e 18). Comparando-se os valores das relações Mg II/Mg I, como era de se esperar, na presença de cobre os valores são menores. Porém, no equipamento 01 as relações Mg II/Mg I obtidas foram todas menores que 8, tanto na presença com na ausência de cobre (Tabela 17). Isto indicou que o equipamento não se encontrava em boas condições operacionais, necessitando de manutenção, o que inviabilizou a continuação dos estudos neste equipamento por um período de 90 dias.

Tabela 17: Estudo de robustez no Equipamento 1, na ausência e presença da matriz de cobre (10000 mg L⁻¹).

Potência (W)	Solução	Ausência de Cobre	Presença de Cobre
RF	Concentração	Mg II/Mg I	Mg II/Mg I
1150	AR 1:1	3,7	3,2
1350	AR 1:1	3,9	3,3
1150	AR	3,7	3,3
1350	AR	3,9	3,2

Nota: AR: água régia. Médias de medidas de três replicatas.

Tabela 18: Estudo de robustez no Equipamento 2, na ausência e presença de matriz de cobre (10000 mg L⁻¹).

Potência (W)	Solução	Ausência de Cobre	Presença de Cobre
RF	Concentração	Mg II/Mg I	Mg II/Mg I
1100	AR 1:4	9,9	9,6
1100	AR 1:1	10,0	9,5
1100	AR	9,7	9,5
1300	AR 1:4	10,6	10,2
1300	AR 1:1	10,7	10,1
1300	AR	10,7	10,1
1500	AR 1:4	11,1	10,7
1500	AR 1:1	11,2	10,5
1500	AR	11,1	10,5

Nota: AR: água régia. Médias de medidas de três replicatas.

4.3.3 Avaliação do efeito da potência da radio frequência do ICP OES

As Figuras de 21 a 24 mostram os resultados obtidos para a variação da inclinação da curva analítica de calibração com a potência da **radio frequência** (RF), no Equi. 1. Os melhores resultados foram obtidos para a potência 1350 W para as linhas: Ag I 328,068 {79}, Ag I 338,289 {77} e Au I 242,795 {107}, enquanto que para a linha Au I 267,595 {97} foi a potência de 1550 W, embora para a potência de 1350 W, o valor de inclinação da curva seja aceitável.

O aumento da intensidade ocorre porque o plasma se torna mais energético, a população de átomos excitados aumenta, o que provoca aumento da emissão de radiação e da intensidade do sinal⁶⁸. O decréscimo do sinal que acontece acima de 1350 W é devido ao aumento do sinal de fundo, exceto para a intensidade da linha Au I 267,595 {97} nm.

Visando o aumento da vida útil do gerador de RF, optou-se por trabalhar com potência de 1350 W, que atende as condições de sensibilidade requeridas para a determinação de Au e Ag.

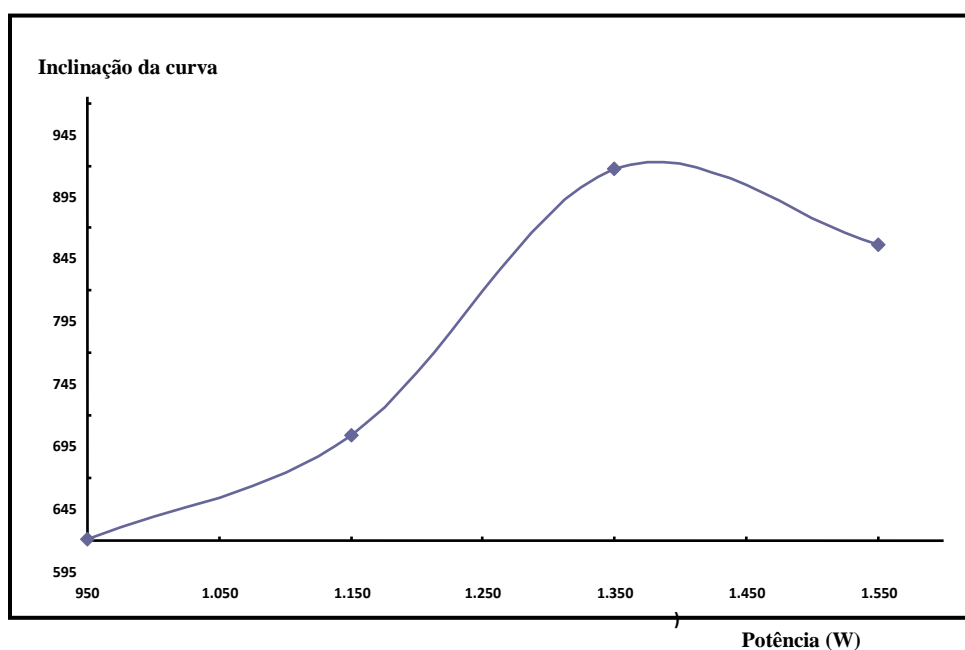


Figura 26: Variação da inclinação da curva para a linha Ag I 328,068 nm com a potência de RF

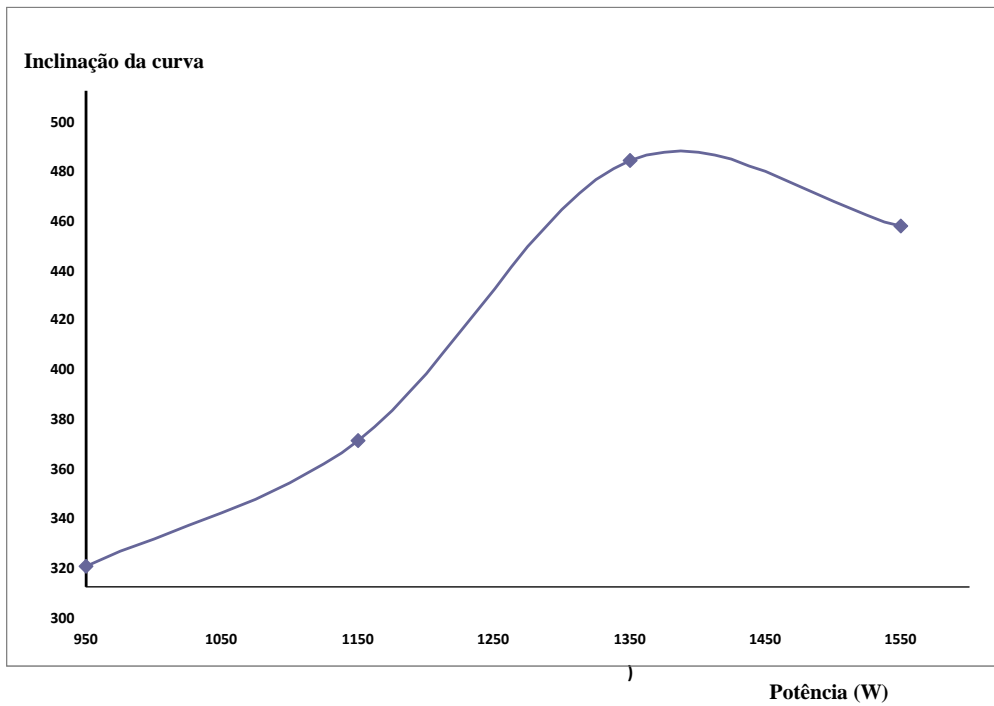


Figura 27: Variação da inclinação da curva para a linha Ag I 338,289 nm com a potência de RF

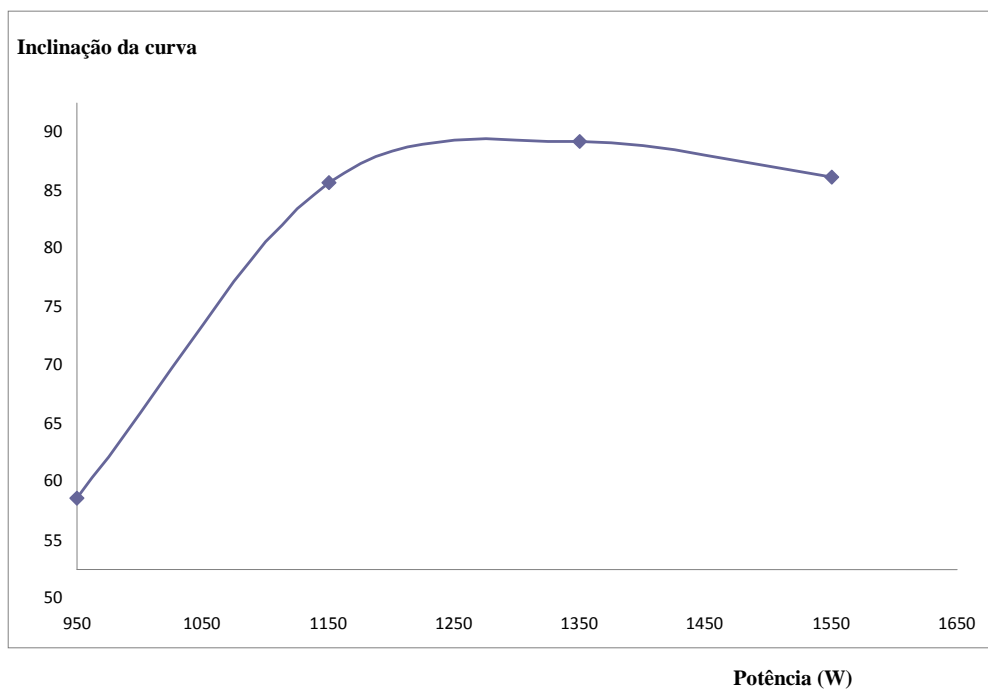


Figura 28: Variação da inclinação da curva para a linha Au I 242,795 nm com a potência de RF

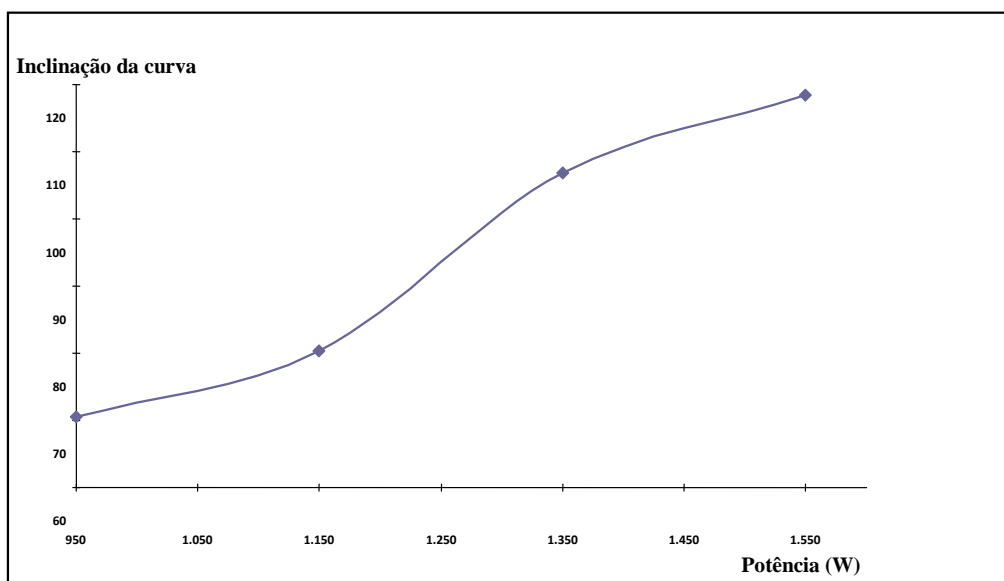


Figura 29: Variação da inclinação da curva para a linha Au I 267,595 com a potência de RF

4.3.4 Efeito da Vazão do Gás de Nebulização

Neste estudo foi avaliado o efeito da vazão do gás sobre as intensidades de emissão das linhas de Au e Ag no Equi. 2, e da pressão de argônio sobre as inclinações das curvas analíticas de calibração no Equi.1 . O sistema de introdução de amostras utilizado foi o nebulizador V-Groove com câmara ciclônica nos dois equipamentos.

As Figuras 30 a 33 mostram a variação das intensidades das linhas Ag I 328,068 nm, Ag I 338,289 nm, Au I 242,795 nm e Au I 267,595 nm com a variação da vazão do nebulizador no Equi. 2, com a potência de RF fixada em 1350 W. Na faixa de vazão avaliada neste estudo entre 0,5 e 0,8 mL min⁻¹, o sinal aumenta com o aumento da vazão alcançando o valor máximo em 0,60 mL min⁻¹, para as duas linhas de Ag e de Au I 242,795 nm avaliadas, e para maiores valores da vazão, observa-se um decréscimo na intensidade de emissão. Porém, diferente das outras linhas avaliadas, para a linha Au I 267,595 nm o sinal permanece praticamente constante até 0,6 mL min⁻¹, só então começa a decrescer . Este estudo apresenta resultados similares aos obtidos por Barbour⁷⁴ na determinação de As e Hg em amostras de ácido sulfúrico, com o Equip.2.

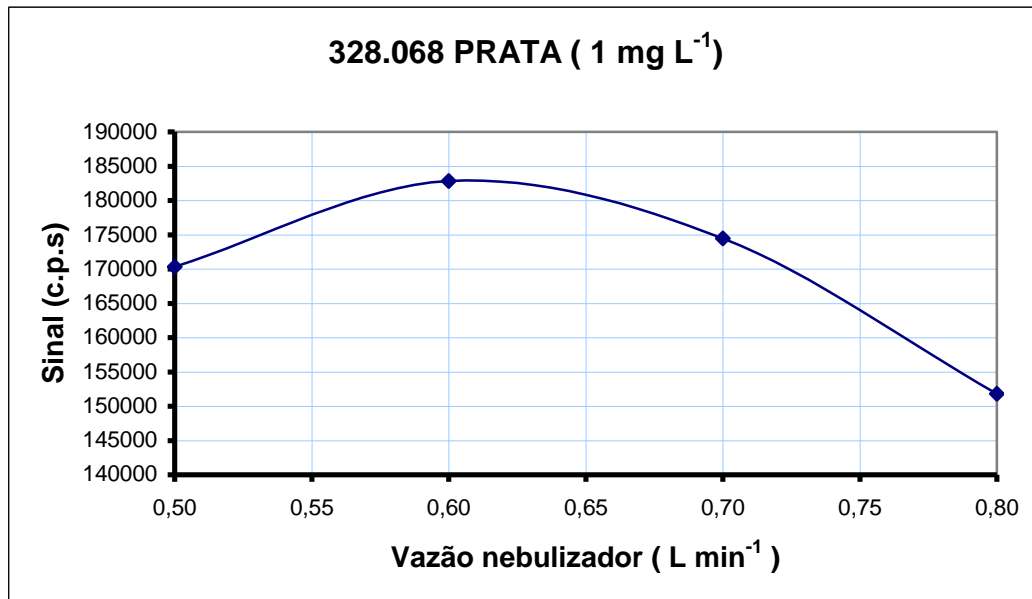


Figura30: Efeito da vazão do nebulizador sobre o sinal da linha Ag I 328, 068 nm.

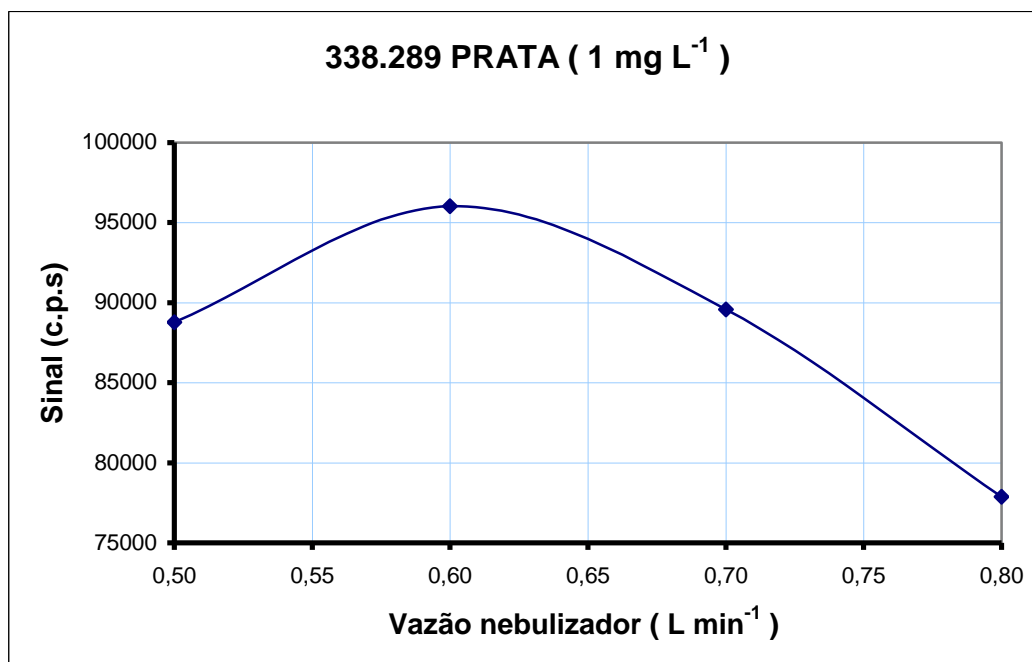


Figura 31: Efeito da vazão do nebulizador sobre o sinal da linha Ag I 338, 289 nm.

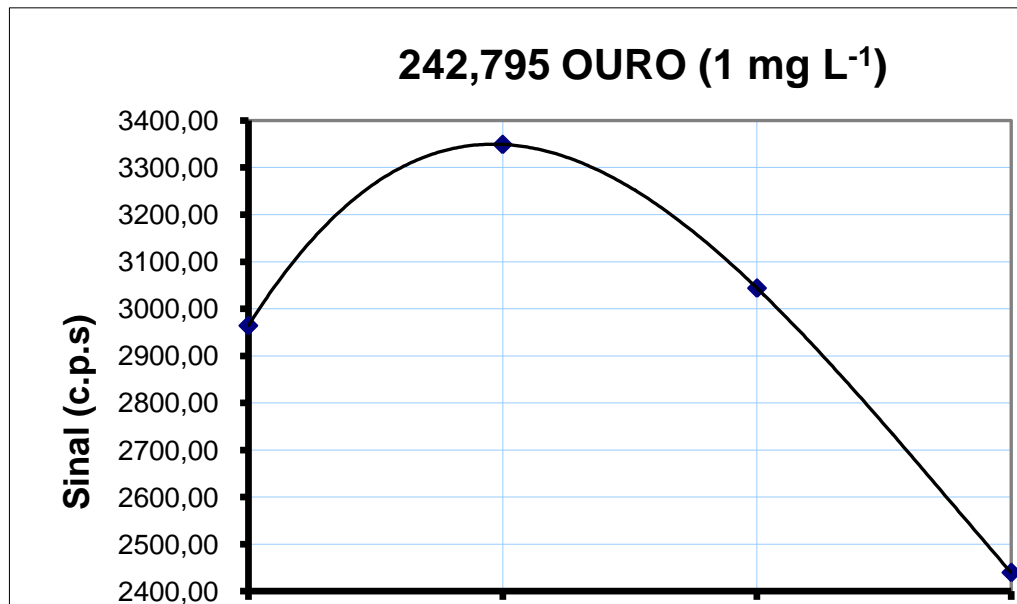


Figura 32: Efeito da vazão do nebulizador sobre o sinal da linha Au I 242,795 nm.

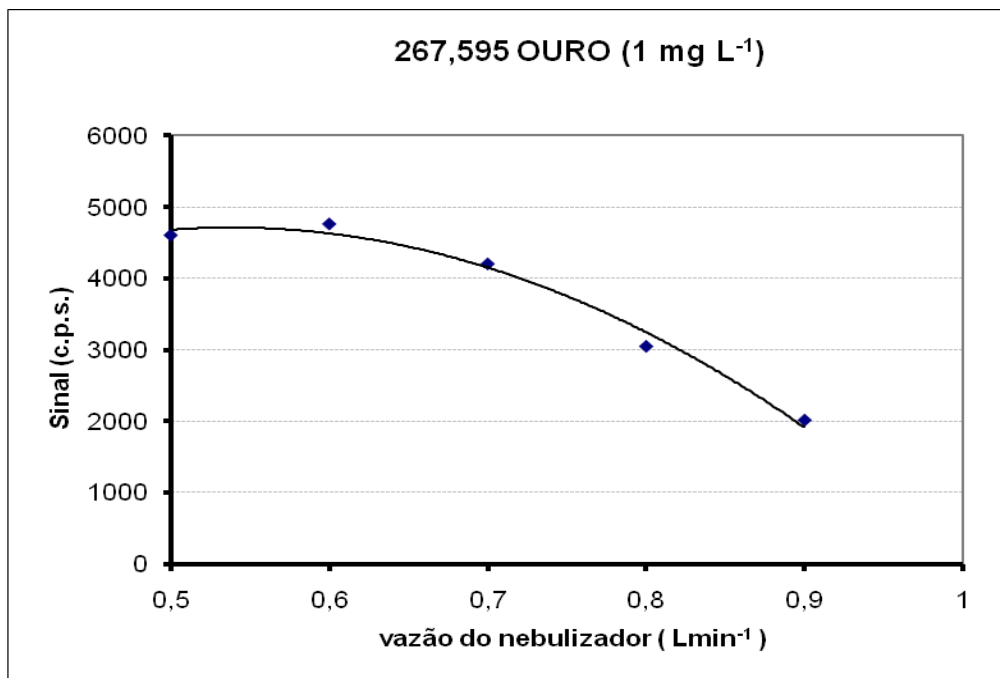


Figura 33: Efeito da vazão do nebulizador sobre o sinal da linha Au I 267,595 nm.

As maiores intensidades observadas com o aumento da vazão do nebulizador é creditada ao aumento da quantidade de amostra que chega ao plasma, desde que o tempo de permanência seja adequado. Entretanto, é importante destacar que o aumento na quantidade de amostra que chega ao plasma, quando em excesso, provoca o resfriamento do plasma e conseqüente redução do sinal, podendo levar até a sua extinção.

Os resultados obtidos para a avaliação do efeito da pressão de argônio sobre as inclinações da curva analítica de calibração, realizada no Equi. 1, estão mostrados nas Figuras 29 e 30. Verifica-se que o aumento da pressão de argônio resulta na constante elevação dos coeficientes de inclinação das curvas até um valor máximo na pressão igual a 26 psi. A partir deste ponto, os valores de inclinação começam a diminuir de maneira constante para a linha Au I 242,795 nm. Para as demais linhas de Au e Ag ocorre uma redução até um valor mínimo em 30 psi, voltando à tendência de aumento dos valores dos coeficientes de inclinação até o ponto de pressão igual a 35 psi, que é o ponto final das medidas.

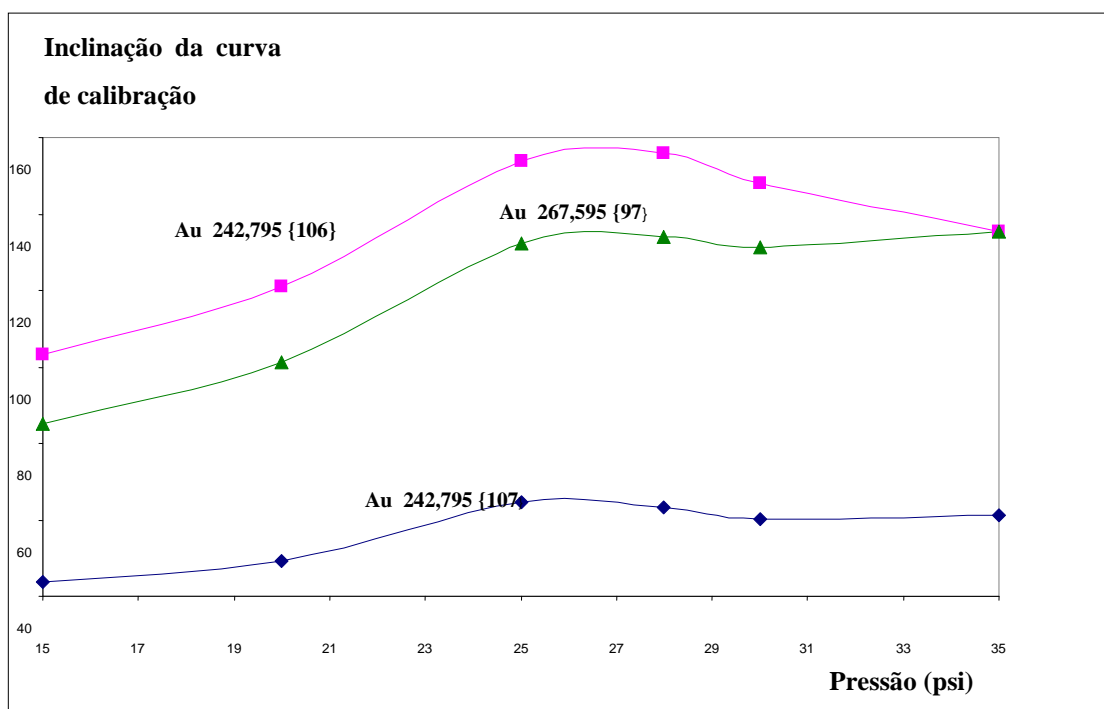


Figura 34: Efeito da pressão do nebulizador sobre a inclinação da curva para as linhas do Au I 242,795 {107}, Au I 242,795 {106} e Au I 267,595 {97}.

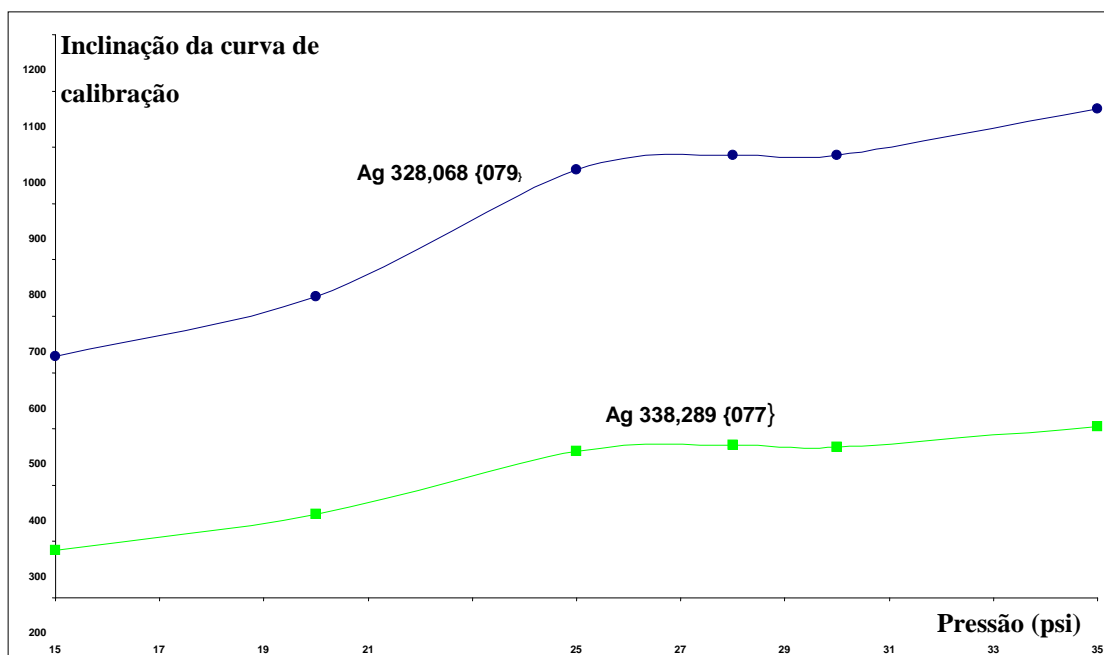


Figura 35: Efeito da pressão do nebulizador sobre a inclinação da curva para as linhas Ag I 328,068 nm e Ag I 338,289 nm.

Os maiores coeficientes angulares observados com o aumento da pressão de gás no nebulizador é creditada a maior eficiência de nebulização e transporte do aerossol. Para os estudos subsequentes foi selecionada a pressão de 25 psi em vez da pressão de 26 psi, considerando que o ganho de sinal para a pressão que apresenta máximo valor para a inclinação da curva de calibração é pequeno, não justificando, assim, o aumento no consumo de gás argônio.

4.3.5 Efeito da velocidade de bombeamento sobre a curva de calibração

O efeito da velocidade de bombeamento da amostra sobre as inclinações da curva de calibração, mostrados nas Figuras 31 e 32, indicam que o aumento na velocidade resulta na discreta elevação dos coeficientes de inclinação das curvas. Este efeito é observado tanto para as linhas Ag I 328,068 nm e Ag I 338,289 nm, quanto para as linhas Au I 242,795 (106) nm, Au I 242,795 (107) nm e Au I 267,595 nm.

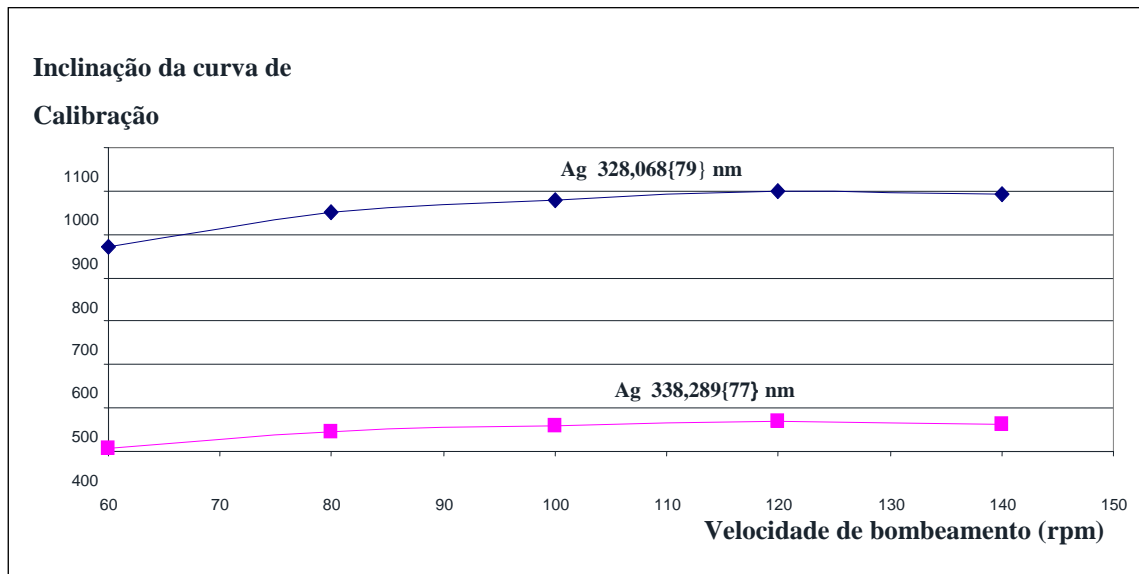


Figura 36: Efeito da velocidade da bomba sobre a variação da inclinação da curva de calibração para as linhas de Ag I 328,068 nm e Ag I 338,289 nm.

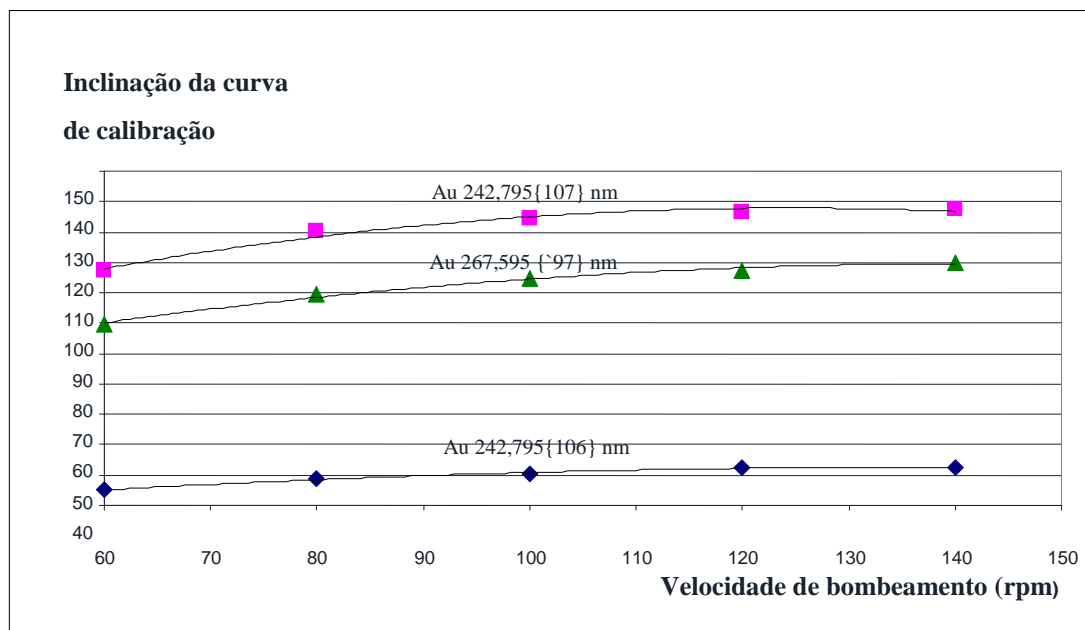


Figura 37: Efeito da velocidade da bomba sobre a variação da inclinação da curva de calibração para as linhas de Au I 242,795 (106) nm; Au I 242,795 (107) nm e Au I 267,595 nm.

O valor escolhido para os estudos subsequentes foi a velocidade da bomba peristáltica de 120 rpm. Não é adequado utilizar um valor mais alto por causa do elevado consumo da

amostra e das soluções padrão, além disto, o gráfico mostra que acima desta velocidade até o valor máximo medido de 140 rpm, os valores da inclinação da curva de calibração praticamente não sofrem alteração.

4.3.6 Definição dos parâmetros operacionais do equipamento

Baseados nos resultados obtidos nos experimentos anteriores foram definidos os parâmetros operacionais para a determinação de Au e Ag por ICP OES, em amostras de cobre metálico, conforme mostra a Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros operacionais para determinação de Au e Ag por ICP OES em amostras de cobre.

Parâmetros	Condições operacionais
Potência incidente	1350 W
Vazão do gás de refrigeração	15 L min ⁻¹
Vazão do gás de arraste (Equi. 02)	0,6 L min ⁻¹
Velocidade da bomba peristáltica	120 rpm
Tempo de integração	Ag = 1 s; Au = 6 s
Pressão do nebulizador (Equi. 01)	25 psi
Vista	axial

4.4 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Au E Ag EM AMOSTRAS DE COBRE

4.4.1 Resultados para a digestão em placa de aquecimento

Os resultados obtidos para a determinação de Au e Ag na amostra de material de referencia certificado CUAR1 utilizando o procedimento proposto com digestão por via úmida em placa de aquecimento estão mostrados na Tabela 20. Verificou-se que os resultados encontrados para Ag estão cerca de 10 µg g⁻¹ acima do valor certificado nas duas linhas

selecionadas, mesmo após repetição do procedimento. Os resultados para as linhas Au I 242,795 nm de ordem 107 e Au I 267,595 nm de ordem 97, foram concordantes com certificado do CRM. Porém, os valores obtidos para a linha Au I 242,795 nm de ordem 106, não foram concordantes com o valor certificado. Por causa da baixa sensibilidade desta linha, pequenas variações nas medidas de intensidade de radiação no ICP OES implicam em baixa precisão e exatidão nos resultados de análise da amostra. Portanto, esta linha mostrou-se inadequada para determinação de Au em matriz de cobre.

Tabela 20: Resultados de análise do CRM CUAR1 com digestão da amostra em placa de aquecimento

Linhas (nm)	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Média	Incerteza 95 %	Média	Incerteza 95 %
Ag 328,068 {79}	308	6	294	7
	313	3	294	7
Ag 338,289 {77}	313	2	294	7
	310	3	294	7
Au 242,795 {106}	4,0	1,1	2,3	0,3
	1,7	1,0	2,3	0,3
Au 242,795 {107}	3,1	0,5	2,3	0,3
	2,5	0,9	2,3	0,3
Au 267,595 {97}	2,8	0,5	2,3	0,3
	2,7	0,4	2,3	0,3

Nota: resultados de análise para $n = 3$.

4.4.2 Resultados para a digestão em forno de micro-ondas

A Tabela 21 mostra os resultados encontrados para Au e Ag, utilizando o procedimento de digestão da amostra em forno de micro-ondas com cavidade. Os resultados de análise da amostra de CRM CUAR-1, foram concordantes para as linhas Ag I 338,289 nm, Au I 242,795 (107) nm e Au I 267,595 (97) nm. Já para os teores obtidos quando se utilizou a linha Ag I 328,068 nm não foram concordantes, uma vez que apresentaram um erro positivo, confirmando os resultados encontrados com digestão em placa de aquecimento. Este erro pode estar associado à faixa de linearidade do método para esta linha.

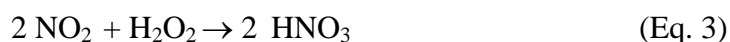
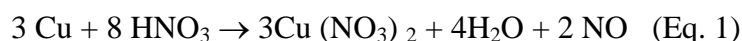
Tabela 21: Resultados de análise do CRM CUAR1 com digestão da amostra em forno de micro-ondas.

Linhas (nm)	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Média	Incerteza 95 %	Média	Incerteza 95 %
Ag 328,068 {79}	324	5	294	7
	310	14	294	7
Ag 338,289 {77}	290	13	294	7
	296	7	294	7
Au 242,795 {107}	2,7	0,7	2,3	0,3
	2,5	0,9	2,3	0,3
Au 267,595 {97}	2,6	0,5	2,3	0,3
	2,3	0,1	2,3	0,3

Nota: resultados de análise para n = 3.

O uso de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) adicionado durante a formação da água regia 1:1, mostrou o mesmo efeito observado para digestão de amostras orgânicas, com redução significativa da geração de vapores nitrosos na etapa de reação a frio no vaso de reação, antes da colocação no forno de micro-ondas.

Segundo Macquarrie e Clark⁷⁵, o H_2O_2 é utilizado para tratamento de efluentes gasosos e no caso dos NO_x transforma-os em ácido nítrico, que pode ser reaproveitado no sistema, conforme indicados nas equações 1, 2 e 3:



Assim, verificou-se que a adição da H_2O_2 acelera a reação de dissolução do cobre. O efeito é ilustrado na Figura 33. Observa-se que nos recipientes B1 e B3 da Figura 33 (a) e (b), onde foi feita adição de uma alíquota de 5,0 mL de H_2O_2 , não há evolução de gases nitrosos, tanto no início (a), como no meio (b) da reação, quando comparado aos recipientes B2 e B4, onde foi feita a digestão da amostra de anodo de cobre sem adição de H_2O_2 .

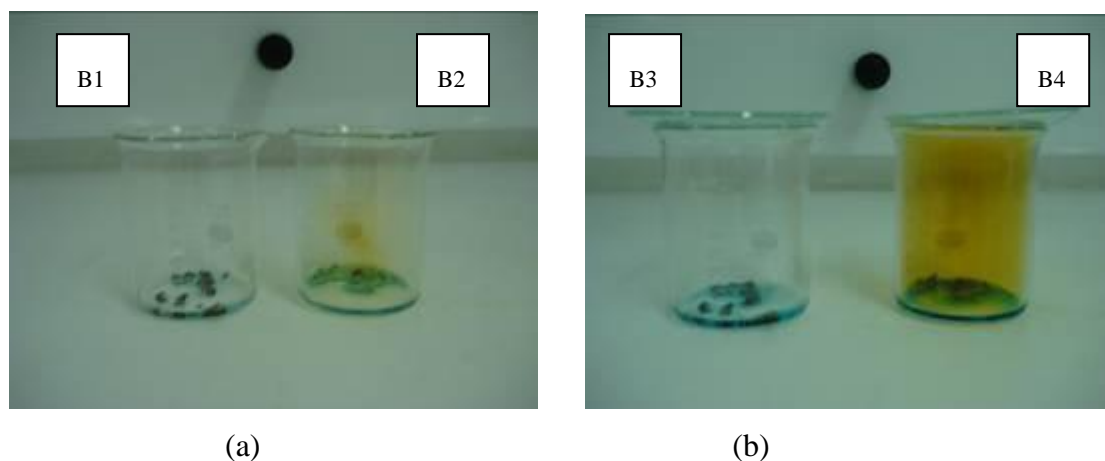


Figura 38: Efeito da adição de H_2O_2 na digestão de Cu: início (a) e meio (b) da reação.

A Tabela 22 mostra os resultados encontrados na análise do padrão CUAR-1 que foi submetido à digestão com a adição de H_2O_2 . Exceto para a linha de Ag I 328,068 nm, que apresentou erro positivo, para as demais linhas de Au e Ag selecionadas, os resultados obtidos estão situados, na maioria dentro da incerteza aceitável.

Tabela 22: Resultados de análise do CRM CUAR-1 com digestão da amostra com adição de H_2O_2 em forno de micro-ondas com cavidade (n=3).

Linhas (nm)	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Média	Incerteza 95 %		Média
Ag 328,068 {79}	316	6	294	7
	302	9	294	7
Ag 338,289 {77}	298	6	294	7
	302	10	294	7
Au 242,795 {107}	3,0	0,6	2,3	0,3
	2,5	1,5	2,3	0,3
Au 267,595 {97}	2,3	0,4	2,3	0,3
	2,3	0,1	2,3	0,3

Nota: resultados de análise para n = 3.

O CRM CUAR1 também foi analisado pelos métodos clássicos de FA e Gravimetria, conforme fluxogramas mostrados na Figura 7 (etapa de separação do Cu) e Figura 8 (método de FA) e os resultados estão mostrados na Tabela 23. Observa-se que os resultados de Au e Ag foram concordantes com os valores certificados. Todavia, os resultados para Ag apresentaram maiores valores de incerteza, comparado com o valor encontrado com o método

empregando a técnica ICP OES. Porém na determinação de Au por FA e gravimetria observa-se que a incerteza foi menor que o valor certificado.

Tabela 23: Resultados de análise do CRM CUAR-1 por FA e Gravimetria. (n=3, IC = 95 %).

Elemento	Valor encontrado (μgg^{-1})	Valor certificado (μgg^{-1})
Au	$2,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,3$
Ag	287 ± 15	294 ± 7

Foram realizados mais dois experimentos para comparação dos procedimentos de digestão da amostra de anodo de cobre em placa de aquecimento e por forno de micro-ondas, com adição de H_2O_2 . Os resultados são mostrados na Tabela 24. Verifica-se que os resultados obtidos para a linha Ag I 328,068 nm, como já foi citado anteriormente, apresentam um erro positivo, tanto para a digestão na placa quanto no forno de MW.

Tabela 24: Comparação entre digestão de amostra de anodo de cobre em chapa de aquecimento e forno de micro-ondas usando H_2O_2 .

Linha (nm)	Experimento 1 (μgg^{-1})		Experimento 2 (μgg^{-1})		CRM (μgg^{-1}) CUAR-1
	Micro-ondas	Placa	Micro-ondas	Placa	
Ag 328,068	324 ± 6	313 ± 6	310 ± 8	308 ± 6	294 ± 7
Ag 338,289	290 ± 9	297 ± 7	296 ± 9	298 ± 8	294 ± 7
Au 242,795	$2,7 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,3$
Au 267,595	$2,6 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,3$

Nota: Amostras analisadas em triplicata (n=3) e incerteza de 95 %.

Visando a confirmação destes resultados foi analisado outro CRM de ânodo de cobre, o CUPD-1 (CANMET), cujos valores certificados de Au e Ag estão mais próximos dos resultados do anodo de cobre produzido na metalurgia da Bahia. Os resultados obtidos, mostrados na Tabela 25, estão dentro da incerteza do CRM CUPD-1 para todas as linhas de Au e Ag selecionadas, inclusive para a linha Ag 328,068 nm {79}, que deu resultado acima da incerteza do CRM CUAR-1 ($\text{Ag} = 294 \mu\text{gg}^{-1}$). Portanto, este resultado confirma a hipótese de que par esta linha a faixa linear do método proposto é menor que a linha Ag 338,289 nm. Esta linha só deve ser empregada com o método proposto para análise de amostras com concentrações de prata com valores abaixo de $216 \mu\text{gg}^{-1}$. Acima deste valor deve ser empregada a linha Ag 328,068 nm.

Tabela 25: Resultados de análise do CRM CUPD-1 com digestão da amostra com adição de H₂O₂ em forno de micro-ondas

Linha (nm)	Valor encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Ag 328,068 {79}	215 \pm 4	216 \pm 10
Ag 338,289 {77}	215 \pm 3	216 \pm 10
Au 242,795 {107}	3,7 \pm 0,1	3,9 \pm 0,8
Au 267,595 {97}	3,8 \pm 0,1	3,9 \pm 0,8

Nota: Amostras analisadas em triplicata (n=3) e incerteza de 95 %.

Apesar da linha Au I 242,795 nm ser a mais empregada para determinação deste metal em trabalhos encontrados na literatura, a linha Au I 267, 595 nm mostrou-se mais adequada para determinação deste elemento em análise de amostras de anodo de cobre. Obata²⁰ fez a determinação direta de Au em cobre blister, um produto intermediário na produção de cobre e observou a interferência espectral com aumento do sinal analítico de Mn na linha Au I 242,795 nm, que foi corrigida pela determinação conjunta deste elemento nas soluções de trabalhos e amostras. Portanto, a linha Au I 267,595 nm, que não sofre interferência do Mn, não necessita de correção e apresentou melhores níveis de exatidão e precisão para concentrações menores de Au (CRM CUAR-1) e pode ser empregada em análise de amostras de cobre em presença de Mn.

4.5 FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE Au E Ag EM AMOSTRAS DE COBRE

4.5.1 Limites de detecção e quantificação

As Tabelas 26 e 27 mostram respectivamente os valores do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) com branco de amostra, sem e com adição de analito, para um nível de confiança de 95%, conforme orientação do documento do INMETRO⁷² para determinação de parâmetros de validação de métodos, para cada linha de Au e Ag. Segundo este documento, para a validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível, abaixo do qual a detecção do analito começa a ficar duvidosa em relação às flutuações de sinal do equipamento, ou seja, “*Branco + 3s*” e “*0 + 3s*”, considerando análise de sete ou mais amostras de brancos com e sem adição de analito, respectivamente. Este cálculo considera o grau de incerteza das medições.

Para este estudo foram analisadas 10 replicatas. No cálculo de amostras de brancos sem adição de analito foi usada a equação 4. Para as amostras de brancos com adição de analito foi usada a equação 5, para um intervalo de confiança de 95 %.

$$LD = X + t.s \text{ (Eq. 4)}$$

$$LD = 0 + t.s \text{ (Eq. 5)}$$

O Limite de Quantificação pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão⁷². Pode ser calculado pela concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 10 desvios-padrão⁷¹. Para o cálculo do limite de quantificação foram usadas, respectivamente para as amostras de brancos com e sem adição de analito, as equações 6 e 7.

$$LQ = X + 10.s \text{ (Eq. 6)}$$

$$LQ = 10 s \text{ (Eq. 7)}$$

Tabela 26: Resultados do LD e LQ com branco da amostra para determinação de Au e Ag em amostra de cobre por MW / ICP OES

SOLUÇÃO	BRANCO DA AMOSTRA			
	Ag (mg L ⁻¹)		Au (mg L ⁻¹)	
LINHA (nm)	328,068 {79}	338,289 {77}	242,795 {107}	267,595 {97}
LD	0,008	0,006	0,012	0,010
LQ	0,019	0,026	0,052	0,036

Tabela 27: Resultados do LD e LQ com adição de analito para determinação de Au e Ag em amostra de cobre por MW / ICP OES (n = 10).

SOLUÇÃO	0,50 mg L ⁻¹		0,05 mg L ⁻¹	
Elemento	Ag (mg L ⁻¹)		Au (mg L ⁻¹)	
LINHA (nm)	328,068 {79}	338,289 {77}	242,795 {107}	267,595 {97}
LD	0,009	0,014	0,007	0,011
LQ	0,040	0,060	0,030	0,040

4.5.2 Sensibilidade e Linearidade

Segundo a IUPAC⁷¹ e INMETRO⁷², sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito e se expressa pela inclinação da reta de regressão de calibração. Os testes de sensibilidade podem ser realizados simultaneamente com os testes de linearidade.

Linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração⁷¹. O coeficiente de correlação linear (R^2) é freqüentemente usado para indicar o quanto a reta pode ser considerada adequada como modelo matemático⁷².

As Figuras 34 a 37 mostram que os valores calculados para R^2 estão próximos da unidade, indicando uma boa linearidade do método para as linhas selecionadas neste trabalho para a determinação de Au e Ag em amostras de cobre.

Comparando-se valores dos coeficientes de inclinação das curvas de calibração, pode-se observar que apesar da linha Ag I 328, 068 nm ($a = 363,38$) ser mais sensível que a linha Ag I 338, 289 nm ($a = 178,05$), esta última apresentou resultados mais concordantes com as amostras de CRM analisados. Provavelmente, apesar da maior intensidade da linha Ag I 338, 289 nm, o sinal de fundo também deve ser maior, levando a uma menor relação sinal / ruído para esta linha. Quanto às linhas de Au, elas apresentam sensibilidades equivalentes: Au I 242, 795 nm ($a = 55,27$) e Au I 267, 595 nm ($a = 49,076$).

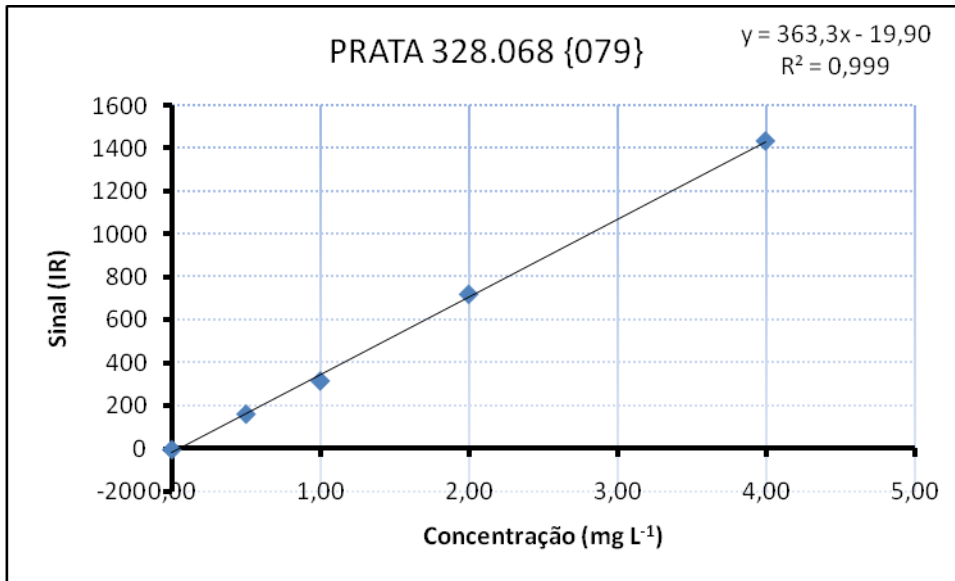


Figura 39: Curva de calibração para linha Ag I 328,068 nm

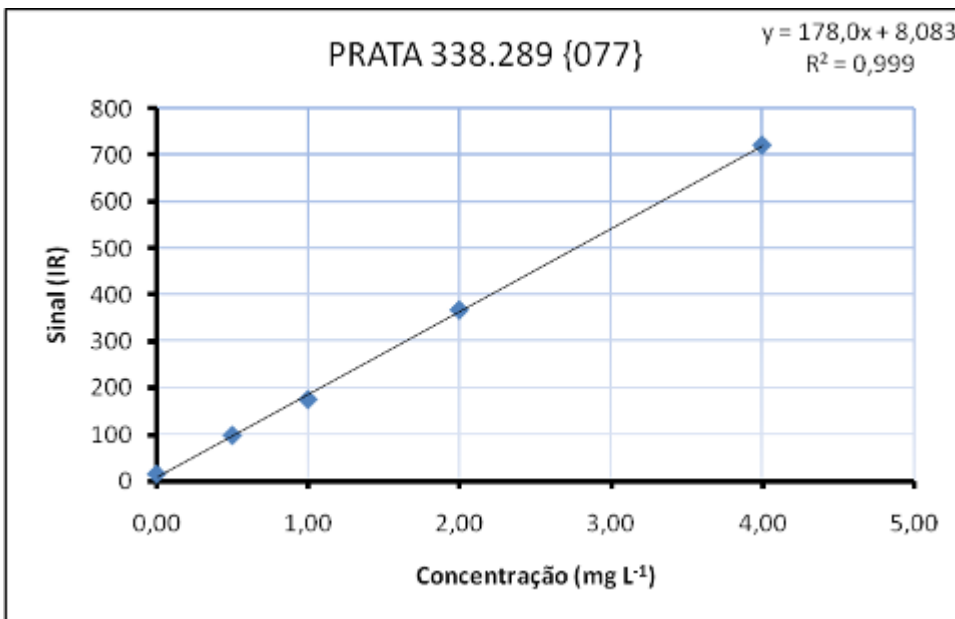


Figura 40: Curva de calibração para linha Ag I 338,289 nm

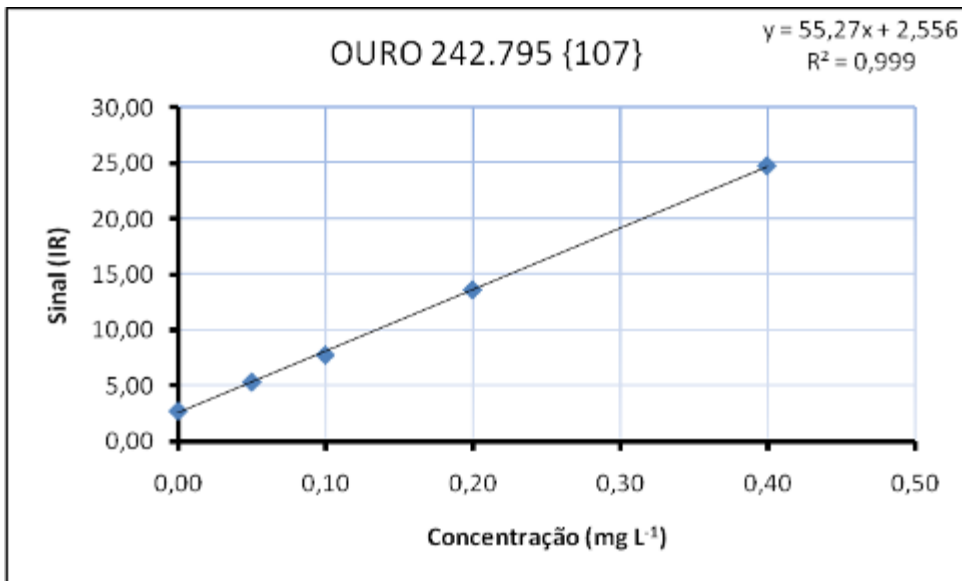


Figura 41: Curva de calibração para linha Au I 242,795 nm

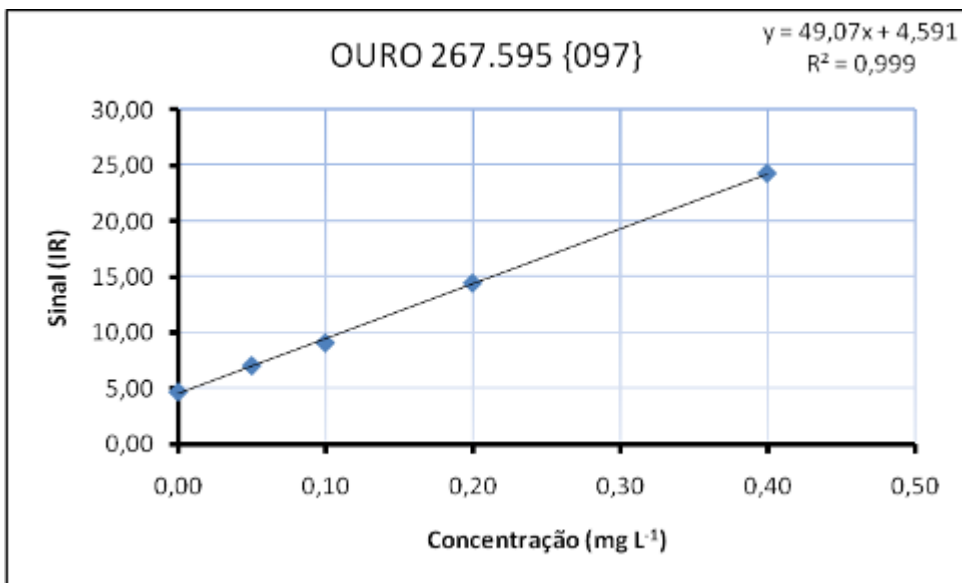


Figura 42: Curva de calibração para linha Au I 267,595 nm

4.6 ALTERNATIVAS PARA MELHORIAS NA TÉCNICA DE FIRE ASSAY

Neste trabalho foram propostas duas estratégias para melhorias na técnica Fire Assay, visando aumentar a eficiência do processo com menor consumo de energia, gerar menos resíduos tóxicos e diminuir a exposição do trabalhador. As alternativas investigadas foram: redução da temperatura de fusão e o emprego de forno mufla com radiação micro-ondas.

4.6.1 Redução da temperatura de fusão

O estudo para redução da temperatura de fusão envolveu a substituição do reagente Na_2CO_3 pela mistura em partes iguais de Na_2CO_3 e K_2CO_3 e a realização de testes para fusão das amostras na temperatura de copelação (920 °C).

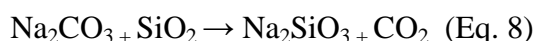
A Tabela 28 mostra que os resultados de análise usando a temperatura convencional de fusão de 1050 °C e a de copelação de 920 °C, não diferem significativamente, ao nível de confiança de 95%.

Tabela 28: Comparação de médias dos resultados para Au e Ag em amostra de cobre, para os métodos convencional e o proposto neste trabalho.

Concentrado (cobre)	Método convencional (1100 °C)		Método proposto (K_2CO_3 á 920 °C)	
	Au (μgg^{-1})	Ag (μgg^{-1})	Au (μgg^{-1})	Ag (μgg^{-1})
Alumbrera- ARG	26,9 ± 0,9	78,7 ± 0,6	27,1 ± 0,1	76,5 ± 0,7
Sossego-BRA	8,0 ± 0,2	11,0 ± 1,0	8,1 ± 0,1	11,5 ± 0,7
Los Bronces-CHL	0,7 ± 0,1	76,0 ± 1,4	0,8 ± 0,1	77,5 ± 0,7

Nota: n = 3 e intervalo de confiança = 95 %.

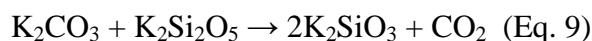
Quando o carbonato de sódio é aquecido a cerca de 950 °C, passa por uma leve dissociação com conseqüente evolução de uma pequena quantidade de dióxido de carbono. A análise do carbonato de sódio fundido mostra que ele contém cerca de 0,40% de álcali livre. Quando a sílica é adicionada ao carbonato fundido, esta porção livre de álcali desaparece primeiro e, então, ocorre a reação entre a sílica e o carbonato de sódio e certa quantidade de dióxido de carbono é desprendida desta reação. A quantidade desprendida é diretamente proporcional à quantidade de sílica adicionada e à temperatura. O sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$, para uma temperatura e pressão de CO_2 constantes, alcança o estado de equilíbrio, cuja condição pode ser expressa pela equação 8:



Para deslocar todo CO_2 , deve-se adicionar pelo menos um mol de SiO_2 para cada mol de Na_2CO_3 . As combinações menos ácidas que o bisilicato retém CO_2 indefinidamente. O bisilicato funde-se à 1018°C ¹⁷.

O carbonato de potássio, K_2CO_3 , é um fluxo básico, similar em sua ação ao carbonato de sódio. Ele funde-se a 894°C . Ele tem a desvantagem de ser mais caro, peso a peso, que o carbonato de sódio, e por causa de seu peso molecular maior, requer-se uma maior quantidade dele que do carbonato de sódio para produzir um dado resultado.

Uma pequena quantidade de sílica desloca quase que uma quantidade equivalente de CO_2 do carbonato de potássio fundido e sucessivas adições de sílica deslocam progressivamente uma quantidade menor de CO_2 , até quando as proporções são dois moles de SiO_2 para um mol de K_2O , a sílica desloca apenas metade da quantidade equivalente de CO_2 , condição na qual a última quantidade de CO_2 desaparece. Ele fornece a seguinte equação como expressão das condições do equilíbrio:



Como uma mistura de carbonatos de sódio e potássio, uma mistura de silicatos de sódio e potássio funde a uma temperatura menor que a de qualquer um deles sozinhos, e por esta razão a mistura é utilizada sempre que for desejável manter uma baixa temperatura durante a análise¹⁷.

4.6.2 Avaliação da exatidão do procedimento de Pb-FA com uso de $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Para a avaliação da exatidão do procedimento proposto foi utilizado material de referência certificado e participação em ensaios interlaboratoriais. A Tabela 29 mostra os resultados obtidos para análise de amostra de CRM de concentrado de cobre.

Tabela 29: Validação método proposto com CRM de concentrado de cobre da CANMET

Elemento	CRM CCU-1c (concentrado de cobre)			
	Valor certificado		Método proposto (K_2CO_3 á 920°C)	
	Média	Incerteza (95%)	Média	Incerteza (95%)
Au ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4,94	$\pm 0,13$	4,90	$\pm 0,10$
Ag ($\mu\text{g g}^{-1}$)	129	± 2	130	± 3

O procedimento foi colocado em uso no laboratório da Paranapanema S.A. que no ano de 2007 participou como convidado do Ensaio Interlaboratorial, intitulado *BHP Billiton Copper Round Robin 2007*, promovido pela empresa *BHP Billiton Minerals Pty Ltd*, cujos participantes foram Alfred H Knight International Ltd (**UK**); Alfred Knight (**Chile**); Alfred H Knight North America Ltd, (**USA**); Altonorte Smelter; Compania Minera Antamina, (**Peru**); Alex Stewart (Assayers) Ltd, (**UK**); Bachelet Laboratories (**Belgium**); Boliden Mineral AB (**Sweden**); CESMEC Ltda, (**Chile**); **Paranapanema S.A. (Brasil)**; China Inspection and Quarantine (C.I.Q.) (**China**); Codelco Norte – Chuquicamata (**Chile**); Codelco - División Salvador (**Chile**); Cumerio Med JSC (**Bulgaria**); Inspectorate (**UK**); Jiangxi Copper Corporation (**China**); Jinlong Copper Company (**China**); Laboratory Services International (**Netherlands**); LS-Nikko Copper Inc. (**Korea**); Minera Escondida Limitada (**Chile**); Norddeutsche Affinerie AG, (**Germany**); PASAR Corporation, (**Philippines**); Mitsui Mining and Smelting Companyi(**Japan**); Nippon Mining & Metals Co (**Japan**); SGS Laboratory Service (**Netherlands**); Sterlite Industries (**India**); Sumitomo Metal Mining, Niihama Smelter (**Japan**); Yanggu Xiangguang Copper Co., Ltd, (**China**); Yunnan Copper Industry Corporation (**China**).

Nesta ocasião, o laboratório da Paranapanema foi o único a reportar o uso de temperatura de fusão de 920° C. Os resultados obtidos para a determinação de Au e Ag em amostra de concentrado de cobre são mostrados respectivamente nas Tabelas 30 e 31.

Tabela 30: Resultados obtidos para a determinação de Au em amostra de concentrado de cobre no exercício interlaboratorial de 2007 (*LAB19: Laboratório da Paranapanema).

Amostras de Concentrado de cobre da Mina Escondida, Chile.					
MELRR07CU1			MELRR07CU2		
Laboratório	Média Au ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Laboratório	Média Au ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Lab 9	1,77	0,01	Lab 3	2,00	0,00
Lab 11	1,80	0,05	Lab 9	2,00	0,03
Lab 24	1,83	0,01	Lab 22	2,00	0,00
Lab 22	1,85	0,07	Lab 10	2,10	0,04
Lab 12	1,86	0,01	Lab 2	2,12	0,11
Lab 25	1,87	0,03	Lab 24	2,13	0,02
Lab 3	1,90	0,00	Lab 11	2,15	0,05
Lab 4	1,90	0,17	Lab 25	2,15	0,03
Lab 13	1,91	0,03	Lab 12	2,16	0,05
Lab 21	1,93	0,06	Lab 13	2,18	0,10
Lab 14	1,93	0,06	Lab 5	2,19	0,02
Lab 26	1,94	0,13	Lab 4	2,20	0,10
Lab 16	1,95	0,10	Lab 8	2,20	0,00
Lab 18	1,95	0,08	Lab 15	2,20	0,00
Lab 5	1,95	0,02	Lab 16	2,20	0,20
Lab 17	1,97	0,06	Lab 20	2,20	0,10
Lab 10	1,97	0,04	Lab 26	2,20	0,00
Lab 8	1,98	0,05	Lab 21	2,22	0,06
Lab 1	2,00	0,00	Lab 1	2,23	0,06
Lab 23	2,00	0,10	Lab 14	2,23	0,06
Lab 20	2,01	0,12	Lab 27	2,23	0,12
Lab 2	2,02	0,11	Lab 23	2,27	0,06
Lab 7	2,02	0,04	Lab 7	2,32	0,05
Lab 19 *	2,04 *	0,08 *	Lab 6	2,33	0,06
Lab 15	2,07	0,06	Lab 18	2,34	0,14
Lab 6	2,10	0,00	Lab 19 *	2,36 *	0,08 *
Lab 27	2,13	0,12	Lab 17	2,37	0,06

Tabela 31: Resultados obtidos para a determinação de Ag em amostra de concentrado de cobre no exercício interlaboratorial de 2007 (*19: Laboratório da Paranapanema).

MELRR07CU1			MELRR07CU2		
Laboratório	Média Ag ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Desvio ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Laboratório	Média Ag ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Desvio ($\mu\text{g g}^{-1}$)
24	65	0,0	14	69	0,6
14	70	0,6	22	69	0,4
20	70	1,3	20	70	0,7
22	71	0,4	3	71	0,0
11	71	2,1	10	71	0,2
3	73	1,0	4	71	0,6
7	73	0,5	24	71	0,4
11	73	0,9	16	72	1,0
18	74	0,6	11	72	0,5
13	74	0,9	17	72	0,6
4	74	0,6	13	72	0,9
25	74	0,6	25	72	1,0
10	74	0,2	27	72	1,0
27	74	1,0	11	72	1,9
15	74	0,6	18	73	0,6
2	74	1,5	5	73	0,0
16	75	1,0	15	73	0,0
5	75	0,6	7	74	1,0
19 *	76 *	1,0 *	2	74	1,5
6	76	0,6	12	74	1,0
12	76	1,2	30	74	3,0
8	77	0,5	8	74	1,6
30	77	1,5	23	74	0,6
21	77	1,4	1	76	0,6
23	77	1,0	6	76	1,2
28	77	1,2	19 *	76 *	1,2 *
1	78	0,6	21	76	2,3
29	78	0,6	29	76	0,6
9	78	0,1	26	77	0,1
17	79	0,6	9	77	0,4
26	79	0,5	28	79	0,6

Neste mesmo ano de 2007, o laboratório da Paranapanema S.A. participou também do Programa de Medição Interlaboratorial para Certificação de CBPA-1 (minério de cobre) e CBPA-2 (concentrado de cobre), promovido pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), sediado no Rio de Janeiro. Foi aplicado o novo método de Fire assay a 920 °C para determinação de Au e Ag. O elemento Au não foi certificado, devido a grande dispersão dos resultados reportados pelos laboratórios participantes. Para Ag foi possível fazer a certificação e os resultado e gráfico Z-score são apresentados na Tabela 32 e Figura 43, respectivamente. O laboratório da Paranapanema tem o número L19 e foi o único a determinar Ag empregando o novo método, conforme indicado na Tabela 32.

Os seguintes laboratórios participaram do programa: Acme Analytical Laboratories Ltd.(**Canada**); Minera Valle Central and Faena Los Pelambres Laboratories (**Chile**); Alfred H. Knight Ltd. International (**UK**); ALS Laboratory Group (**Canada**); Anglo Research - Crown Mines (**South Africa**); Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Geochemie (**Germany**); Canada Center for Mineral and Energy Technology – CANMET – (**Canada**); **Paranapanema S/A (BA-Brasil)**; Central Geological Laboratory – CENGEOLAB - (**Mongolia**); Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN - (**BH-Brasil**); Centro de Estudios, Medicion y Certificacion de Calidad Ltda. - CESMEC – (**Chile**); Centro de Investigaciones para la Indústria Minero-Metalúrgica - CIPIMM – (**Cuba**); Centro de Tecnologia Mineral – CETEM – (**RJ-Brasil**); Comisión Chilena de Energía Nuclear -CCHEN – (**Chile**); Compañía Contractual Minera Candelaria (Chile); VALE - Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM) (**Brasil**); VALE - Mina do Sossego (**PA-Brasil**); Eurotest Control PLC (**Bulgária**); Set Point Laboratories (**South África**); SGS del Peru (**Peru**).

Tabela 32: Resultados para Ag do Programa de Medição Interlaboratorial para Certificação CBPA-2 do CETEM (* Laboratório Paranapanema).

Laboratório		Método Analítico		Resultados ($\mu\text{g-g}^{-1}$)	
Nº	Ident.	Pré-tratamento	final	Média	Z-SCORE
1	L2	HClO ₄ +HNO ₃	FAAS	9,9	- 1,2
2	L3	NÃO INFORMOU	INAA	13,6	0,75
3	L5	HCl+HNO ₃	FAAS	13,6	0,73
4	L6B	NÃO INFORMOU	INAA	13,7	0,82
5	L7B	HCl+HNO ₃	ICP-MS	10,5	0,79
6	L7C	HF+HClO ₄ +HNO ₃ +HCl	ICP-OES	7,2	- 2,46
7	L9	HCl+HNO ₃ +HClO ₄ +HF	ICP-OES	10,0	- 1,05
8	L11	HCl+HNO ₃ +HClO ₄	FAAS	9,6	- 1,25
9	L12	HNO ₃ +HClO ₄ +HF	FAAS	14,1	1,01
10	L13	HCl+HNO ₃	FAAS	9,5	- 1,28
11	L14	(HNO ₃ +HClO ₄ +HF	FAAS	14,4	1,14
12	L17	HCl+HNO ₃ +HF+HClO ₄	FAAS	11,3	- 0,42
13	L18	HCl+HNO ₃ +HF+HClO ₄	ICP-MS	32,1	10,02
14	L19 *	FIRE ASSAY	GRV	13,9	0,89
15	L20	HF+HNO ₃ +HClO ₄	ICP-OES	12,3	0,08

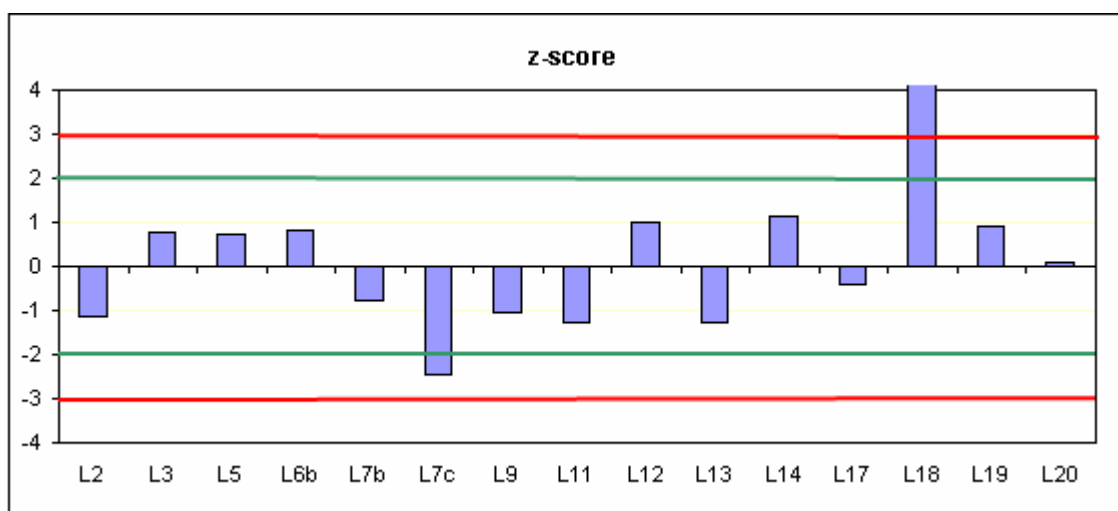


Figura43: Gráfico Z-score para Ag do Programa de Medição Interlaboratorial para Certificação de CBPA-2 do CETEM (L19: Paranapanema).

Conforme Critério do ISO Guia 43, o Z-Score < 2 é considerado satisfatório, portanto o resultado de Ag para o método de FA foi satisfatório, pois o $Z = 0,89$.

4.6.3 Emprego de Forno Mufla por Micro-ondas

A Tabela 33 mostra os resultados obtidos para copelação de botões de chumbo provenientes de amostra de concentrado de cobre do Chile, utilizando muflas de micro-ondas e comparando com o uso de mufla elétrica convencional. Constatou-se que a mufla MW-2 mostrou-se mais adequada por causa do potente sistema de exaustão que permite um adequado suprimento de ar que acelera a oxidação do Pb e reduz o tempo de copelação. A sua câmara, por ser maior que a da mufla MW-1, além de caber um maior número de copelas, permite a observação da amostra, necessária para este processo, por causa de um corte na parede do teto do Forno, conforme pode ser visto na Figura 44.

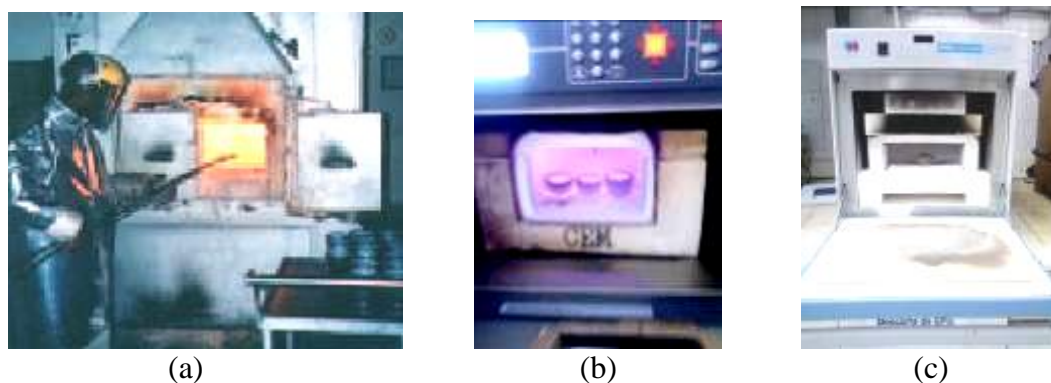


Figura 44: (a) Forno de copelação convencional; (b) Forno Mufla com radiação micro-ondas (MW-2) (c) Forno Mufla com radiação micro-ondas (MW-1)

Também pode ser observada menor incandescência e conseqüentemente, menor emissão de calor do interior do forno mufla por micro-ondas, comparado ao forno convencional (Figura 44). Isto traz como benefício uma menor exposição ao calor para o analista, maior conforto por não necessitar uso de EPI (avental e protetor facial contra calor) para execução desta atividade.

Outra observação importante é o menor espaço ocupado pelo Forno Mufla de micro-ondas que pode ser colocado em uma bancada normal do laboratório, menor consumo de energia e uma temperatura do forno mais uniforme, importante condição para o processo de

copelação, refletindo no menor desvio padrão comparado com o forno convencional, conforme mostra a Tabela 33.

Tabela 33. Comparação de resultados de determinação de Au por: FA-MW e FA-Forno Elétrico de Copelação.

Amostra Conc. de cobre	Forno elétrico para copelação		Forno Mufla de Micro-ondas	
	Paranapanema (Brasil)	CODELCO (Chile)	MW-1	MW-2
	Au ($\mu\text{gg-1}$)	Au ($\mu\text{gg-1}$)	Au ($\mu\text{gg-1}$)	Au ($\mu\text{gg-1}$)
C02.306	$0,42 \pm 0,11$	$0,42 \pm 0,12$	$0,45 \pm 0,04$	N/A
C02.308	$0,40 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,03$	N/A	$0,40 \pm 0,00$

Nota: N=3; intervalo de confiança = 95% e N/A: não analisado.

4.6.4 Uso de cobre como coletor dos metais preciosos

A Figura 45 mostra os botões de cobre obtidos nos testes iniciais para as amostras de cobre “revert”, sendo à esquerda os botões menores (I e II) obtidos na temperatura de 920° C, e a direita os botões maiores (III, IV e V) obtidos na temperatura de 1100 ° C.



Figura45: Botões de cobre obtidos pela técnica de FA usando CuO como coletor.

Além de ser baseado em princípios químicos, o método de FA se baseia também na

experiência e observação do analista nas características físicas da fase metálica (botão) e fase de silicato (escória) obtida no processo de fusão. Daí a importância de uma fusão preliminar da amostra, para a tomada de decisão sobre modificações na composição do fluxo, temperatura, tempo de fusão, etc. O botão deve ser brilhante, macio e maleável e deve-se separar facilmente da escória. A escória deve ser homogênea e livre de partículas de minério não decomposto.

Uma boa escória é usualmente mais ou menos vítrea e quebradiça. Quando vertida na lingoteira, após sua retirada do forno, a escória deve ser fina e fluida e livre de grânulos de Pb. Se ela for bastante ácida, será completamente viscosa e com tendência à formação de fios, sendo que as últimas gotas formarão fios durante sua transferência. Se ela for bastante básica, será uniforme e se desmanchará em fragmentos durante sua transferência. Quando resfriada, a escória neutra ou ácida será vítrea; a escória básica será fosca e de aparência petrificada^{17,18}.

No teste inicial, obtiveram-se botões de cobre sem brilho (figura 44, botões I e II) e com massa de 30 g, menores que o esperado de 35 g e com escória viscosa de difícil separação. A solução para este problema, provavelmente está no aumento da temperatura de fusão de 920 °C para 1150 °C, aumento da quantidade de CuO e redução da quantidade de sílica no fluxo, 5 g para 3 g. A sílica, que é um reagente ácido, regula a viscosidade da escória e conseqüentemente melhora a fluidez.

A Tabela 34 mostra os resultados obtidos para os experimentos usando CuO como coletor. Foram pesados os botões de cobre obtidos e calculadas as percentagens de recuperação de cobre, considerando a quantidade de cobre contida nas massas de amostras e de CuO adicionados aos fluxos usados na fusão.

Tabela 34: Resultados dos experimentos com Cu-FA para amostras de cobre revert

Teste	Temp. (°C)	CuO (g)	SiO ₂ (g)	Botão de Cu		Escória
				% Cu recuperado	Aparência	
0	920	40	5	81,28	Opaco	Viscosa Difícil separação
1	1150	45	3	98,39	Brilhante	Fluida Fácil separação

A Figura 46 mostra uma imagem de um dos botões e respectiva escória obtida. A escória mostrou-se mais fluida que no teste inicial, permitindo uma fácil separação do botão. Os botões, após limpeza da escoria agregada, apresentaram-se brilhantes e maleáveis, sendo amostrados e quantificados por ICP OES. A tabela 35 mostra os resultados obtidos e comparação com os resultados do Pb-FA.



Figura 46: Botão de cobre obtido e sua respectiva escória.

Tabela 35: Comparação de resultados de Au e Ag por FA/Gravimetria e FA/ICP OES.

Elemento	Unidade	Usual: FA/Gravimetria (PbO / 920° C)	Proposto: FA/ICP OES (CuO / 1100° C)
Au	$\mu\text{g g}^{-1}$	$2,50 \pm 0,10$	$1,26 \pm 0,30$
Ag	$\mu\text{g g}^{-1}$	44 ± 1	36 ± 1

Pela comparação dos resultados obtidos, notou-se que o uso do cobre como coletor

ainda não foi eficiente. Houve perda dos metais preciosos para a escória, principalmente o Au, o que indica a necessidade de alterações no fluxo de reagente e temperatura de fusão.

A Tabela 36 mostra os resultados dos novos experimentos realizados, desta vez, com amostras de concentrados de cobre. Neste segundo teste, como foi usado concentrado de cobre em substituição ao cobre “revert”, não ocorreu o efeito esperado.

Tabela 36: Resultados dos testes com Cu-FA para amostras de concentrado cobre.

Teste	Amostra	Tempo (minuto)	SiO ₂ (g)	KNO ₃ (g)	Botão de Cu		Escória
					% Cu recuperado	Aparência	
2	C.14-142	45	3,0	-	-	Opaco	Viscosa Difícil separação
	C.02-315	45	3,0	-	-	Opaco	Viscosa Difícil separação
3	C.14-142	60	0,5	-	-	Opaco	Menos viscosa Difícil separação
	C.02-315	60	0,5	-	-	Opaco	Menos viscosa Difícil separação
4	C.14-142	60	0,5	10	-	brilhante	Menos viscosa Difícil separação
	C.02-315	60	0,5	10	-	brilhante	Menos viscosa Difícil separação
5	C.14-142	60	0,5	20	94,88	brilhante	Fluida Fácil separação
	C.02-315	60	0,5	20	96,10	brilhante	Fluida Fácil separação

Inicialmente, reduziu-se a quantidade de sílica (teste 3), para melhorar a fluidez da escória. Porém, não se obteve sucesso.

Comparou-se então a composição do cobre “revert” e concentrado de cobre e verificou-se que, por causa da elevada concentração de enxofre no concentrado (cerca de 30%), comparado ao cobre revert (10%), houve interferência na qualidade da escória e

formação do botão de cobre. Para neutralizar a interferência do enxofre, foi adicionando um agente oxidante no fluxo, o reagente KNO_3 (teste 4), especialmente utilizado em FA para oxidar sulfetos, arsenetos, antimonietos, etc. Obteve-se então um botão brilhante, a fluidez da escória melhorou, porém, não houve uma perfeita separação entre a escória e o botão de cobre, provavelmente, por falta de oxigênio no sistema. Quando a redução do óxido do metal, neste caso o CuO , não tem o resultado desejado, deve-se fornecer oxigênio ao meio reacional para aumentar sua pressão em relação a pressão de dissociação do óxido e favorecer a redução do mesmo¹⁸.

O KNO_3 começa a reagir com a sílica a cerca de 450°C , provavelmente de acordo com a seguinte reação¹⁷:



Finalmente, no teste cinco, com o aumento da quantidade de KNO_3 , foram obtidos botões de tamanho e aspecto adequados. Estes botões foram então analisados e os resultados são mostrados na Tabela 37, comparados com os resultados obtidos por Pb-FA, pelos laboratórios dos fornecedores de concentrado de cobre, Mina La Escondida e Mina Andina, ambas do Chile. Nos resultados dos Fornecedores, são reportados somente a média, de acordo com contrato comercial. Demais resultados referem-se à média e desvio padrão, para $n = 3$.

Tabela 37: Comparação de resultados de Au e Ag em amostras de concentrados de Cu por Pb-FA e Cu-FA.

Amostra	Pb-FA ($\mu\text{g g}^{-1}$)				Cu-FA ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Ag Paranapanema	Ag Fornecedor	Au Paranapanema	Au Fornecedor	Ag Paranapanema	Au Paranapanema
Lote						
C.14-142-B	62 ± 1	64,0	$2,00 \pm 0,01$	2,0	70 ± 4	$0,9 \pm 0,1$
C.02-315-B	69 ± 2	71,0	$0,30 \pm 0,01$	0,3	82 ± 2	$0,51 \pm 0,20$

Considerando os baixos percentuais de recuperação do cobre no botão, era esperada uma baixa recuperação dos metais nobres, como aconteceu para o resultado de Au na amostra do lote C14.142-B. Entretanto, o resultado obtido para Au, no lote C02.315-B foi concordante com o obtido pelo método Pb-FA, embora com desvio padrão maior. Este resultado indica a

solubilização do Au no botão de cobre. Portanto, a perda de cobre para a escória só afetou a recuperação de Au no concentrado de concentração mais alta. Quanto aos resultados obtidos para Ag também indicam a sua solubilização pelo cobre, porém apresentam valores respectivamente cerca de 10 % e 15 % maiores que os encontrados pelo método de Pb-FA, para os concentrados com menor e maior concentração de Ag. Estes valores podem ser devido a efeito de matriz e devem ser investigados.

A Tabela 38 mostra uma comparação entre as amostras selecionadas para os testes, referentes à concentração de Cu e S nas amostras, a recuperação de Cu no botão e a concentração de Cu presente nas amostras.

Tabela 38: Comparação de variáveis das amostras usadas para teste do Cu-FA

Amostras testadas	%Cu	% média recuperada	%S	Temperatura de Fusão em °C
cobre revert	33,1	98,4	10,0	1150
concentrado de Cu-C14.142-B	31,4	96,1	32,6	1180
concentrado de Cu-C02.315-B	29,9	94,9	32,9	1180

Analisando os dados da tabela observa-se que a porcentagem de recuperação de cobre no botão diminui com a redução da sua concentração na amostra, haja vista a quantidade de CuO adicionada nas três amostras ter sido a mesma (45 g). Já a relação entre o teor de S na amostra é inversamente proporcional à taxa de recuperação do cobre, pois o enxofre interfere na redução do CuO e portanto o aumento da sua concentração na amostra reduz a porcentagem de recuperação de cobre no botão.

Beamish e Banbury⁴⁴ determinaram ródio por Cu-FA e chamaram a atenção que uma quantidade de CuO adicionada deve ser suficiente para garantir que a redução do óxido seja a reação predominante para garantir a formação do botão de cobre. Eles obtiveram resultados com mesmo nível de exatidão, comparado ao Pb-FA.

Cokic⁴⁸ estudou a influência da composição do fluxo para fusão de amostras de minérios e concentrados de cobre e concluiu que é uma condição fundamental para a obtenção de resultados com boa exatidão e precisão na determinação de Au e Ag nesta matriz.

Portanto, são necessários estudos sobre estas variáveis, observando-se as composições químicas e mineralógicas de cada tipo de amostra, para a obtenção de uma recuperação dos metais nobres no botão de cobre, com mesmo nível de exatidão e precisão alcançado com o uso do chumbo como coletor.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho cumpriu seu principal objetivo que era contribuir com melhorias para o método de Fire Assay e desenvolver um método alternativo por ICP OES para a determinação de Au e Ag em amostras de cobre metálico.

Com a aplicação dos conceitos de tecnologia limpa para desenvolver um “Novo Fire Assay” como proposto pelo professor Beamish e colaboradores da Universidade de Toronto no Canadá, da década de 1960, foram obtidos os seguintes resultados:

- 1- O uso do reagente carbonato de potássio na etapa de fusão do método de Pb-FA, trouxe uma significativa redução de 180 °C na temperatura convencional de trabalho (1100 °C) para a mesma faixa de trabalho da etapa de Copelação (920 °C), com as seguintes vantagens: elimina a necessidade de uso de dois fornos, reduzindo a necessidade de grande espaço para este tipo de laboratório, redução no consumo de energia elétrica, redução do risco da exposição do analista a temperaturas mais elevadas e abre possibilidade para a utilização de fornos menores e de uso mais comuns em laboratório.
- 2- O emprego de forno mufla por micro-ondas para a etapa de copelação, mostrou uma nova área para aplicação para a energia de micro-ondas, com as seguintes vantagens: redução do consumo de energia e exposição do analista ao calor, aumento do conforto do analista por não necessitar de uso de EPI especial e do espaço disponível no laboratório, comparado ao forno convencional.
- 3- Método para determinação direta de Au e Ag em amostras de cobre metálico, com mesmo nível de exatidão e precisão que o Pb-FA, com menor tempo de análise, menor consumo de reagentes e sem uso e geração de resíduo de chumbo, elemento reconhecidamente tóxico e prejudicial ao meio ambiente^{76,77}. Este método possibilitou a realização de estudos para uso do cobre como coletor dos metais nobres na técnica de FA, por permitir a análise direta do botão sem necessidade de separação do cobre, que é uma limitação apontada na literatura.

A combinação ou uso individual das técnicas de Fire Assay com a espectrometria atômica deverá manter-se como a mais empregada na determinação de Au e Ag aplicada na Metalurgia^{78,79,80,81} de cobre, pelas seguintes motivos:

1- Dificuldade de dissolução de amostras com alto teor de sulfeto por digestão acida, já que a maioria dos depósitos de minérios de cobre são sulfetados. O método de FA consegue a fácil separação dos metais preciosos de suas matrizes.

2- Desenvolvimento de espectrômetro de emissão óptica dedicado a análise do botão de chumbo e a automação da técnica de Pb-FA por dois grandes fabricantes mundiais de equipamentos⁸².

3- As técnicas espectrométricas são mais comuns e tradicionais nos laboratórios para a determinação de metais.

4- As técnicas espectrométricas têm se desenvolvido com aparecimento de novos equipamentos como a CSAAS, que já tem trabalhos aplicados a análise de cobre eletrolítico⁶¹.

5- Uma das alternativas que surgiu para estas técnicas é a análise por ativação neutrônica. Entretanto esta é uma técnica de custo elevado e requer uma mão de obra mais especializada.

6- Paradoxalmente, apesar da tecnologia empregada nos métodos atuais, a precisão obtida pelo método de Pb-FA para a separação de Au é provavelmente a maior entre os métodos conhecidos: em torno de 0,02 %.

Entretanto, o Pb-FA é um método agressivo ao homem e meio ambiente pelo alto consumo de energia, geração de resíduos tóxicos e exposição ao calor. Na revisão bibliográfica poucos trabalhos atuais foram encontrados sobre este tema. É um tema bastante atual e merece mais atenção, haja vista a grande utilização da técnica de FA na área de Mineração e Metalurgia do Cobre e o aumento no consumo mundial deste metal.

Foram encontradas muitas dificuldades para realização das pesquisas visando o uso de cobre como coletor, principalmente pela baixa disponibilidade dos fornos, que por serem modelos fabricados em 1982 e já estarem em operação a mais de 25 anos, vem apresentando problemas operacionais, necessitando constantes reparos. Outra dificuldade foi a falta de disponibilidade dos equipamentos ICP OES, também por problemas operacionais, para a análise dos botões de cobre.

6. PERSPECTIVAS

Finalmente, os estudos realizados neste trabalho para uso do CuO como coletor, abrem perspectivas para a aplicação futura na metalurgia do cobre, com a grande vantagem de eliminar um resíduo tóxico (copelas contaminadas com PbO), que representam um passivo ambiental e substituir pelo resíduo de cobre metálico, metal reciclável que volta para o processo de produção.

Para trabalhos futuros será necessário aperfeiçoar o uso do cobre como coletor, com o estudo das relações entre as recuperações de cobre, teor de cobre e enxofre presentes na amostra e temperatura, apontados nesta pesquisa. Também devem ser investigados os efeitos da composição química e mineralógica das amostras analisadas. Outro campo a explorar é o uso de fornos mufla por micro-ondas na técnica de FA, também na etapa de fusão. E finalmente um estudo para quantificação de Au e Ag em cobre empregando a técnica de ICP-MS, cuja aplicação para determinação de metais nobres vem crescendo e tem mostrado resultados promissores⁸³.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COBRE, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, disponível em: <http://www.if.ufrj.br/>, acessado em janeiro de 2007.
2. COBRE, disponível em <http://www.procobre.org>, acessado em janeiro de 2007.
3. JONES, C. J., A Química dos Elementos dos Blocos d e f, Editora Bookman, , ISBN 85-7307-977-0, 2002.
4. LEE, J.D., Fundamentos da Química Inorgânica, Editora Edgard Blücher, 1971.
5. FIEZWISER, I., Phd Thesis, Universidade de Leoben, Austria, 2005.
6. FREITAS, J. T., Determinação de platina e paládio em lama anódica por método combinado de fire assay e espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2004.
7. BRAVO, J. L., Eletrólise, in Curso ministrado na Paranapanema, Dias D'Ávila, Bahia, 1996.
8. CVRD, Disponível em <http://www.vale.com>, acessado em janeiro de 2007.
9. YAMANA, Disponível em <http://www.yamana.com.br>, acessado em janeiro 2007.
10. GOLD, disponível em http://www.merck.de/en/company/discover_merck/periodic_table_of_elements.html, acessado em janeiro de 2007.
11. SILVER – disponível em http://www.merck.de/en/company/discover_merck/periodic_table_of_elements.html, acessado em janeiro de 2007.
12. HOLLANDS, P., KNIGHT, I. and MASON, G., Obtaining Maximum Payment for Precious Metals in Copper Concentrates, Blister e Anode Slimes, Commodities Research Unit, Re. No: 1061, vol. 1, 1989.
13. HAYASHIBE, Y., Precious Metals, Encyclopedia of Analytical Science, Ed. Elsevier Ltd, pp 277, 2005.

14. BEAMISH, F.E. & VAN LOON, J.C., Analysis of Noble Metals, Academic Press, New York, 1977.
15. HAFFTY, J., RILEY, L.B. & GOSS, W.D., Manual de Fire Assay e Determinação de Metais Nobres em Materiais Geológicos, Kennecott Mineração, Rio de Janeiro - RJ, 1977.
16. EVERETT, G.L., Fire Assay, Encyclopedia of Analytical Science, Ed. Elsevier Ltd, pp 17, 2005.
17. BUGBEE, E.E., A textbook of Fire Assaying, 3.ed, New York, John Wiley & Sons, 1940.
18. SHEPARD, O. S. & DIETRICH, W. F., Fire Assaying, 1.ed. New York, McGraw-Hill, 1940.
19. ROY, N. and MISTRY, M., Determination of Au, Pd and Pt in copper ores and concentrates by GFAAS and ICP OES, Atomic Spectroscopy, , Publisher: Perkin-Elmer Corp., vol. 22 (4), pp 356-359, 2001.
20. OBATA, T., Determination of gold in blister copper by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Publisher: Shigen, Sozai Gakkai, Tokyo, Japan, vol. 120 (12), pp 658-662, 2004.
21. BALCERZAK, M., Sample Digestion Methods of Trace of Precious Metals by Spectrometric Techniques, Anal. Sciences, vol. 18, pp 737, 2002.
22. AMOSSÉ, J., Determination of platinum group elements and gold in geological matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after separation with selenium and tellurium carriers, Geost. Newsletter, vol. 22 (1), pp 93–102, 2000.
23. BAREFOOT, R. R. & VAN LOON, J.C., Recent Advances in the Determination of Platinum Group Elements and Gold, Talanta, vol. 49, pp 1-14, 1999.
24. BRZEZICKA, M. and BARANOWSKA, I., Methods for separation of trace amounts of platinum and investigation of influence of interfering elements during platinum determination in copper ores and copper concentrates by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Spectr. Acta part B, vol. 56, pp 2513-2520, 2001.
25. CHOI, K., et al, Separation of gold, palladium and platinum in chromite by anion exchange chromatography for Inductively Coupled Plasma Atomic

Emission Spectrometric Analysis, Bull. Korean Chem. Soc., vol. 22 (8), pp 801-806, 2001.

26. ELY, J. C., NEAL, C.R., O'NEILL, J.A., and Jain J.C., Quantifying Platinum Group Elements (PGE's) and Gold in Geological Samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS), Chem. Geology, vol. 157, pp 219-234, 1999.
27. ELCI, L. SOYLAK, M. and BUYUKSEKERCI, E., Separation of gold, palladium and platinum from metallurgical samples using an amberlite XAD-7 resin column prior to their Atomic Absorption Spectrometric determination, Anal. Sciences, vol. 19, pp 1621-1624, 2003.
28. FRYER, B. J. and KERRICH, R., Determination of precious metals at ppb levels in rocks by combined wet chemical and flameless atomic absorption method. Atom. Abs.Newsl., vol. 17, pp 1-4, 1978.
29. KONTAS,E., Analytical methods for determining gold in geological samples, Geological Survey of Finland, vol. 114, pp 5-11, 1993.
30. WALSH, J.N. & HOWIE,R.A., Recent Developments in Analytical Methods: uses of Inductively Coupled Plasma Source Spectrometry in Applied Geology and Geochemistry, Appl. Geochemistry, vol. 1 (1), pp 161-171, 1986.
31. TSUKAHARA, I., Extraction-spectrophotometric determination of traces of gold in copper, in silver, lead, blister copper, copper concentrate and anode slime with 4,4''-bis(dimethylamino)-thiobenzophenone, Talanta, vol. 24 (10), pp 633-637, 1977.
32. KOVACHEVA, P. and DJINGOVA, R., Ion-exchange Method for Separation and Concentration of Platinum and Palladium for Analysis of Environmental Samples by ICP OES, Anal. Chimica Acta, vol. 464 (1), pp 7-13, 2002.
33. PARK,C., CHUNG, J. and CHA, K., Separation and preconcentration method for Pd, Pt and Au from some heavy metals using ambaerlit IRC 718 chelating resin, Bul. Korean Chem. Soc., vol. 21,(1), pp 121-124, 2000.
34. KRUG, J.F., Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre métodos de preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar, 1. Ed., Piracicaba, edição do autor, 2008.

35. VIEIRA, E., KAMOGAWA, M., LEMOS, S., NÓBREGA, J., NOGUEIRA, A., Decomposição de amostras de solos assistida por radiação de microondas: Estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis, *Rev. Bras. Ciêc. Solo*, vol. 29, pp 547-553, 2005.
36. CHIU, C.H., SUNG, Y.H., e HUANG, S.D., Simultaneous Determination of Manganese, Iron and Cobalt in Copper with a Multi-Element Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer, *Spectroc. Acta Part B*, vol. 58 (3), pp 575-580, 2003
37. BEAMISH, F.E. et al., Copper, nickel, and iron alloys for the quantitative recovery of the platinum metals in ores and concentrates, *Univ. Toronto, Can., Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Eng.*, vol. 221, pp 145-51, 1961.
38. _____, F.E. and SANT BHARAT, R., New fire-assay method for rhodium, *Univ. Toronto, Can., Anal. Chem.*, vol. 33, pp 304-5, 1961.
39. _____, F.E. and SEN GUPTA, J. G, New fire assay methods for the analysis of iridosmines, *Univ. Toronto, Can., Anal. Chem.*, vol. 34(13), pp 1761-1764, 1962.
40. _____, F.E. and TERTIPIS, G. G, New fire assay for iridium, *Univ. Toronto, Can. Anal. Chem.*, vol. 34, pp 108-110, 1962.
41. _____, F.E. and SEN GUPTA, J.G., Fire assaying of the platinum group metals, *Univ. Toronto, Toronto, ON, Can., Roy. Univ. Ind. Santander,*, vol. 4 (1), pp 31-36, 1962.
42. _____, F.E. and TERTIPIS, G. G, The recovery of rhodium, iridium, palladium, and platinum from ores and concentrates by wet assay and a comparison with recovery by fire assays, *Univ. Toronto, Can., Talanta* , vol.10(11), pp1139-1151, 1963.
43. _____, F.E. and VAN LOON, J.C, Fire assay for Os in sulfide concentrate, *Univ. Toronto, Can. Anal. Chem.*, vol. 36(4), pp 872-875, 1964.
44. _____, F.E. and BANBURY, L. M, Fire assay collection of platinum and palladium by copper, *Univ. Toronto, Can., Zeitschrift fuer Anal. Chem.* , vol. 211(3), pp 178-187, 1965.
45. _____, F.E. and AGRAWAL, K.C., Fire assay collection of iridium by copper, *Univ. Toronto, Can., Zeitschrift fuer Anal. Chem.*, vol. 211(4), pp 265-274, 1965.

46. _____, F.E. and BANBURY, L. M, Fire assay collection of rhodium by copper, Univ. Toronto, Can., Zeitschrift fuer Anal. Chem., vol. 218(4), pp 263-272, 1966.
47. DIAMANTATOS, A., Fire-assay collection of gold and silver by copper, Rand Refin. Ltd., Germiston, S. Afr., Talanta, vol. 34(8), pp 736-748, 1987.
48. COKIC, S. et al., Defining optimum conditions for gold and silver determination in copper ores and concentrates by fire assay, Institut Baker, Bor, Yugoslavia, Savez Hemicarai Tehn. Jugoslavije, vol. 48(1), pp 14-17, 1994.
49. MCINTOSH, K.S., AUER, D., KOCH, K., EKSTEEN, J. J., Integrating pyrometallurgy and robotic systems engineering: fully automated fire assay laboratory for rapid PGE analysis, Minerals Eng., vol. 19, pp 219-231, 2006.
50. DREISBACH, V. and ROSE, T., Revolution in Fire Assay, Spectro Analytical Instruments, INC, disponível em: www.spectro.com
51. KIRPERSTOK, A. et al, Prevenção da Poluição, Brasília: SENAI/DN, 2002.
52. 12º Encontro Nacional de Química Analítica, Química Analítica Moderna uma contribuição para a Química Limpa, livro de resumos, 2003.
53. CHMILENKO, F.A. et al., Use of a copper promoter in recovery of precious metals from ores and products of their processing, Ed. Institut Obshchei i Neorganicheskoi Khimii im. V. I. Vernadskogo NAN, vol. 71(9), pp 123-126, 2005.
54. PYRZYUSKA, K., Recent developments in the determination of gold by atomic spectrometry techniques, Spectroc. Acta part B, vol. 60, pp 1316 – 1322, 2005.
55. BAREFOOT, R. R et al, Inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of platinum group elements and gold, Trends in Anal. Chemistry, vol. 14 (8), pp 388-397, 1995.
56. BAREFOOT, R. R, Determination of platinum group elements and gold in geological materials: a review of recent magnetic sector and laser ablation applications, Anal. Chimica Acta, vol. 509, pp 119-125, 2004.

57. POHL, P. and ZYRNICKI, W., Study of chemical vapour generation of Au, Pd and Pt by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal Anal. At. Spectrometry*, vol. 16, pp 1442-1445, 2001.

58. LUNA, A.S. et al, Chemical Vapor Generation: Atomic Absorption by Ag, Au, Cu and Zn following reduction of aquo ions with sodium tetrahydroborate(III), *Anal. Chemistry*, vol. 72, (15), pp 3523–3531, 2000.

59. XU, S. and STURGEON, R.E., Flow injection vapor generation of Au using a mixed reductant, *Spectroc. Acta part B*, 60, pp 101-107, 2005.

60. JANKOWSKI, K. et al, Determination of precious metals in geological samples by continuous powder introduction microwave induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration on activated carbon, *Anal. Chimica Acta*, , vol. 540 (1), pp 197-205, 2005.

61. HEITMANN, U., Determination of trace impurities in high-purity copper using Flame Atomic Absorption Spectrometry with a Continuum Source, disponível em www.isas.de, acessado em 02 de novembro de 2005.

62. MONTASER, A. and GOLOGHTLY, D.W., *Inductively Coupled Plasma in Analytical Spectrometry*, VCH- New York 2nd, 1992.

63. MOORE, G.L., *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, Ed. Elsevier, ISBN 0-444-43029-6, vol.3, 1989.

64. GUINÉ, M.F., *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado*, CENA/USP vol. III, 1998.

65. BOSS, C. B. & FREDEEN, K. J., *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2.ed., Perkin Elmer, 1999.

66. SKOOG, D.A.; LEARRY, J.J., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing 4th Ed., 1992.

67. THOMPSON, M. & WALSH, J.N., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2.ed. New York, Black & Son, 1989.

68. FASSEL, V. A., *Quantitative Elemental Analyses by Plasma Emission Spectroscopy*, Science, vol. 202, pp 183-191, 1978.

69. TODOLI, J. L. & MERMET, J. M., Acid Interferences in Atomic Spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectroc. Acta part B*, vol. 54, pp 895-929, 1999.
70. GROTTI, M. et al., Combined Effects of Inorganic Acids in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Spectroc. Acta part B*, vol. 57, pp 1915-1924, 2002.
71. IUPAC, ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION, *Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis*, *Spectroc. Acta part B*, vol. 33 (6), pp 242-245, 1978.
72. INMETRO, Orientação sobre validação e métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008, revisão 2, 2007.
73. TREVISAN, L. and NOBREGA, J., Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.18 (4), pp 678-690, 2007.
74. BARBOUR, R., Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de uma metalurgia de cobre, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2007.
75. MACQUARRIE, D. and CLARK, J., *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Ed. Blackwell Science Ltd, 2002.
76. BAPTISTA, R., *Guia Geral – Propriedades Nocivas das Substâncias Químicas*, Ed. Ergo, Belo Horizonte – MG, 2003.
77. Clínicas Médicas da América do Norte, *Medicina do Meio Ambiente*, Volume 2, Editora Interlivros, 1990.
78. YOUNG, R. S., *Chemical Analysis in Extractive Metallurgy*. 1ª ed. Ed. Great Britain: Charles Griffin., 1971.
79. LIKHAREVA, N., The simultaneous determination of gold and silver in blister copper and spies products, *Mikrochimica Acta* , vol. 4(1-2), pp 49-56, 1986.

- 80.** LIN, H. Determination of gold and palladium in crude copper by fire assaying, *Yejin. Fenxi*, vol. 22 (11), pp 53-56, 2002.
- 81.** JUVONEN, M. et al , Comparison of recoveries by lead fire assay and nickel sulfide fire assay in the determination of gold, platinum, palladium and rhenium in sulfide ore samples, *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 28(1), pp 123-130, 2004.
- 82.** ARL Fire Assay Analyzer, disponível em: www.thermo.com
- 83.** BENCS, L. et al, Methods for the Determination of PGE Originating from the Abrasion of Automotive Catalytic Converters, *Spectr. Acta part B*, vol. 58, pp 1723-1755, 2003.
- 84.** LUBISCO, N. e VIEIRA, S., *Manual do Estilo Acadêmico*, 2ª ed., Salvador, Editora EDUFBA, 2003.