

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Reciclagem de Sucata de Jóias para a
Recuperação Hidrometalúrgica de Ouro e Prata”

Autor: Carol Elizabeth Barrientos Rojas
Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Março de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Carol Elizabeth Barrientos Rojas

Reciclagem de Sucata de Jóias para a Recuperação
Hidrometalúrgica de Ouro e Prata

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2009

A Deus,
a meus pais Pedro e Delia,
e meus irmãos Máriam
e David

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que colaboraram de alguma forma na elaboração deste trabalho e, em particular:

Ao Deus por estar sempre comigo e me permitir chegar a este ponto.

Aos meus pais, por seu apoio e confiança, porque com seus esforços foi possível culminar com mais uma fase de minha vida.

A meus irmãos, por seu apoio e amizade incondicional.

Ao Prof. Afonso Henriques Martins por sua orientação, apoio e paciência, além de compartilhar seu tempo e experiência, me permitindo trilhar o caminho da conclusão desta dissertação.

Ao convênio PEC-PG, ao CNPq e a UFMG, por permitir realizar um sonho.

Aos professores, funcionários e colegas do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas (CPGEM) pela ajuda dispensada durante o curso.

Aos amigos de sempre, porque apesar da distância sempre estiveram ao meu lado. E aos novos amigos que fizeram minha estadia mais confortável.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Especificos	3
3	Revisão Bibliográfica.....	4
3.1	Metais Utilizados na Joalheria.....	4
3.1.1	Metais Preciosos	4
3.1.1.1	O Ouro.....	4
3.1.1.2	A Prata.....	7
3.1.1.3	Grupo da Platina (GP).....	8
3.1.2	Metais Não Preciosos.....	12
3.2	Sucata de Jóias com Alto Teor de Ouro	12
3.3	Métodos para o Refino do Ouro	13
3.3.1	Cupelação	14
3.3.2	Quarteamento e Divisão.....	15
3.3.3	Método de Cloração de Miller.....	16
3.3.4	Método Eletrolítico de Wohlwill.....	17
3.3.5	Célula de Fizzer.....	18
3.3.6	Extração por Solventes	19
3.3.7	Método com Água Régia	20
3.3.8	Método Pirometalúrgico.....	21
3.4	Escolha do Método de Refino	23
3.4.1	Procedimento do Método de Quarteamento	25
3.4.1.1	Quarteamento.....	25
3.4.1.2	Dissolução com Ácido Nítrico.....	26
3.4.2	Método com Água Régia	27
3.4.2.1	Lixiviação.....	27
3.4.2.2	Tratamento do Filtrado	29
3.4.2.3	Precipitação/Cementação do Ouro	30
3.4.2.4	Filtração e Lavagem	34
3.4.2.5	Fundição do Ouro.....	35
3.5	Métodos de Refino da Prata.....	35
3.5.1	Escolha do Método de Refino	36

3.5.2	Método com Dextrose	37
3.5.2.1	Lixiviação.....	39
3.5.2.2	Formação do AgCl.....	39
3.5.2.3	Tratamento do Filtrado	40
3.5.2.4	Precipitação da Prata	40
3.5.2.5	Filtração e Lavagem	41
3.5.2.6	Fundição da Prata	41
3.5.3	Método com Carbonato de Sódio Anidro (Método Kunda).....	42
4	Metodologia.....	44
4.1	Materiais.....	45
4.1.1	Amostras	45
4.1.2	Reagentes Químicos	46
4.2	Métodos.....	47
4.2.1	Classificação das Amostras	47
4.2.1.1	Procedimentos.....	47
4.2.1.2	Equipamentos e Ferramentas	50
4.2.2	Caracterização das Amostras	50
4.2.2.1	Caracterização Física	52
4.2.2.2	Caracterização Química	55
4.2.3	Lixiviação das Amostras.....	58
4.2.3.1	Lixiviação com Ácido Nítrico.....	58
4.2.3.2	Lixiviação com Água Régia	68
4.2.4	Recuperação da Prata.....	72
4.2.4.1	Descrição da Unidade Experimental	72
4.2.4.2	Cementação com Pó de Zinco Metálico.....	73
4.2.4.3	Precipitação com Sulfato Ferroso	74
4.2.4.4	Calcinação com Carbonato de Sódio	76
4.2.4.5	Caracterização dos Produtos	78
4.2.5	Recuperação do Ouro	79
4.2.5.1	Descrição da Unidade Experimental	79
4.2.5.2	Precipitação com Sulfato Ferroso	80
4.2.5.3	Cementação com Pó de Zinco Metálico.....	82
4.2.5.4	Caracterização dos Produtos	83
4.3	Informações Complementares	84
4.3.1	Testes Exploratórios de Lixiviação.....	84

4.3.1.1	Lixiviação com Água Régia	84
4.3.1.2	Lixiviação com Ácido Nítrico e Água Régia	85
4.3.1.3	Lixiviação com Ácido Nítrico em Duas Etapas	87
4.3.1.4	Lixiviação com Ácido Sulfúrico	88
4.3.2	Testes Exploratorios para a Recuperação de Ouro	88
4.3.2.1	Cementação com Pó de Zn Metálico.....	89
4.3.2.2	Precipitação com Sulfato Ferroso	90
5	Resultados e Discussão.....	92
5.1	Caracterização das Amostras	92
5.1.1	Caracterização Física	95
5.1.2	Caracterização Química	97
5.2	Lixiviação das Amostras.....	98
5.2.1	Lixiviação com HNO ₃	98
5.2.1.1	Caracterização dos Produtos de Lixiviação	99
5.2.1.2	Caracterização dos Produtos da Lixiviação nas Condições Ótimas.....	107
5.2.1.3	Abordagem Estatística	111
5.2.2	Lixiviação com Água Régia	116
5.2.2.1	Caracterização dos Produtos de Lixiviação	117
5.2.2.2	Caracterização dos Produtos de Lixiviação nas Condições Ótimas.....	119
5.2.2.3	Abordagem Estatística	119
5.3	Recuperação da Prata	125
5.3.1	Caracterização dos Produtos em Pó.....	125
5.3.2	Caracterização dos Produtos Fundidos	129
5.4	Recuperação do Ouro	131
5.4.1	Caracterização dos Produtos em Pó.....	132
5.4.2	Caracterização dos Produtos Fundidos	135
6	Conclusões	138
7	Relevância dos Resultados.....	141
8	Sugestões para Trabalhos Futuros	142
9	Referências Bibliográficas.....	143
10	Anexos	145
10.1	Tabela do Teste T de Student.....	146
10.2	Resultados da Caracterização dos Testes Exploratorios.....	148
10.3	Resultados da Caracterização das Amostras	150
10.4	Resultados da Caracterização dos Produtos da Lixiviação com HNO ₃	152

10.5	Resultados da Caracterização dos Produtos da Lixiviação com HNO_3 nas Condições Ótimas	156
10.6	Resultados da Caracterização dos Produtos da Lixiviação com Água Régia....	158
10.7	Resultados da Caracterização dos Produtos da Lixiviação com Água Régia nas Condições Ótimas	161
10.8	Resultados da Caracterização dos Produtos da Recuperação da Prata	163
10.9	Resultados da Caracterização dos Produtos da Recuperação de Ouro.....	165

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Histórico do preço do ouro (dólares por onça troy)	6
Figura 3-2: Histórico do preço da prata (dólares por onça troy)	8
Figura 3-3: Histórico do preço da platina (dólares por onça troy)	9
Figura 3-4: Histórico do preço do paládio (dólares por onça troy)	10
Figura 3-5: Histórico do preço do ródio (dólares por onça troy).....	11
Figura 3-6: Representação esquemática da técnica de cupelação	14
Figura 3-7: Representação esquemática do método de quarteamento e divisão.....	15
Figura 3-8: Representação esquemática do método de cloração de Miller.....	17
Figura 3-9: Esboço do método eletrolítico de Wohlwill	18
Figura 3-10: Diagrama de blocos representativo do método de Fizzer	19
Figura 3-11: Diagrama de blocos representativo do método com água régia	21
Figura 3-12: Diagrama de blocos representativo do método pirometalúrgico	22
Figura 4-1: Fluxograma genérico do procedimento experimental empregado	44
Figura 4-2: Foto da amostra de sucata de jóias empregada nos experimentos	45
Figura 4-3: Fotografias dos subgrupos de sucata de jóias	48
Figura 4-4: Fotografia do equipamento de MEV com EDS acoplado	51
Figura 4-5: Fotografias das limalhas de amostra empregadas na parte experimental .	52
Figura 4-6: Fotografias de amostras em suportes dos equipamentos para caracterização pelos métodos de FRX e MEV	53
Figura 4-7: Fotografia do equipamento de FRX.....	54
Figura 4-8: Fotografia do equipamento de DRX	54
Figura 4-9: Fluxograma descritivo da lixiviação efetuada em duas etapas	56
Figura 4-10: Fotografia do equipamento de AA empregado na caracterização das amostras dos experimentos desta dissertação de mestrado.....	57
Figura 4-11: Representação da unidade experimental.....	59
Figura 4-12: Fotografia do licor de lixiviação com HNO ₃	60
Figura 4-13: Resíduo de prata obtido na cementação com pó de zinco.....	73
Figura 4-14: Fluxograma da metodologia da cementação de prata com pó de zinco ..	74
Figura 4-15: Resíduo de prata obtido na precipitação com FeSO ₄ • 7H ₂ O.....	75
Figura 4-16: Fluxograma do método de precipitação de prata com FeSO ₄ • 7H ₂ O	75
Figura 4-17: Fotografias do licor de lixiviação e do precipitado de AgCl	76
Figura 4-18: Fotografias da calcinação da prata.....	77
Figura 4-19: Fluxograma da metodologia da calcinação da prata	77

Figura 4-20: Fotografia da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	80
Figura 4-21: Resíduo de ouro obtido na precipitação com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	81
Figura 4-22: Fluxograma da precipitação de ouro com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	82
Figura 4-23: Fluxograma do procedimento da cementação de ouro com pó de zinco .	83
Figura 4-24: Fotografias dos produtos dos testes exploratórios de lixiviação com água régia	85
Figura 4-25: Lixiviação da amostra com HNO_3 e água régia.....	86
Figura 4-26: Diagrama de blocos representativo do procedimento da lixiviação em duas etapas	86
Figura 4-27: Produtos da lixiviação com HNO_3 em duas etapas	87
Figura 4-28: Fluxograma da lixiviação da amostra com HNO_3 em duas etapas.....	88
Figura 4-29: Fluxograma do procedimento experimental adotado para os testes exploratórios da cementação de ouro com pó de zinco.....	89
Figura 4-30: Resíduo obtido no teste exploratório de precipitação de ouro	90
Figura 4-31: Fluxograma do teste exploratório de precipitação de ouro com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	91
Figura 5-1: Difratomogramas de raios-X para as amostras A e B	96
Figura 5-2: Microfotografias das amostras A e B pelo método MEV	97
Figura 5-3: Teores de prata solubilizados no licor de lixiviação com HNO_3	100
Figura 5-4: Difratomogramas de raios-X da caracterização do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO_3 das amostras A e B	102
Figura 5-5: Microfotografias dos resíduos de ouro sólido da lixiviação com HNO_3	103
Figura 5-6: Difratomogramas de raios-X da caracterização do AgCl da lixiviação com HNO_3 para as amostras A e B	105
Figura 5-7: Microfotografias dos precipitados de AgCl resultantes do licor de lixiviação com HNO_3	106
Figura 5-8: Difratomogramas de raios-X da caracterização do Au sólido da lixiviação com HNO_3 nas condições ótimas para as amostras A e B.....	109
Figura 5-9: Microfotografias dos resíduos de ouro da lixiviação com HNO_3 nas condições ótimas	110
Figura 5-10: Resultados para os teores de ouro solubilizados no licor de lixiviação com água régia para as amostras A e B.....	118
Figura 5-11: Difratomogramas de raios-X da caracterização dos produtos da recuperação de prata em pó	127

Figura 5-12: Microfotografias da caracterização dos produtos da recuperação de prata em pó	128
Figura 5-13: Microfotografias da caracterização dos produtos da recuperação de prata fundidos	130
Figura 5-14: Gráfico dos teores de prata dos produtos da recuperação de prata	131
Figura 5-15: Difratoformas de raios-X da caracterização dos produtos da recuperação de ouro em pó	133
Figura 5-16: Microfotografias da caracterização dos produtos da recuperação de ouro em pó	134
Figura 5-17: Microfotografias da caracterização dos produtos da recuperação de ouro fundidos	136
Figura 5-18: Gráfico dos teores de ouro dos produtos da recuperação de ouro	137

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Ligas utilizadas nas jóias à base de ouro	6
Tabela III.2: Teores normais de ouro para vários resíduos de sucata de jóias	13
Tabela III.3: Percentual de remoção dos metais base ao se empregar o método pirometalúrgico.....	22
Tabela III.4: Resumo das principais características dos métodos de refino do ouro (adaptado de CORTI, 2002).....	24
Tabela III.5: Tabela resumo dos métodos de refino da prata de jóias	37
Tabela IV.1: Listagem das peças das amostras de sucata de jóias	49
Tabela IV.2: Condições empregadas na lixiviação de duas etapas efetuada para a caracterização das amostras	56
Tabela IV.3: Parâmetros analisados	62
Tabela IV.4: Matriz de blocos experimentais do método fatorial	63
Tabela IV.5: Algoritmo de Yates	63
Tabela IV.6: Yates inverso	66
Tabela IV.7: Matriz de valores para o método de otimização do passo ascendente....	67
Tabela IV.8: Matriz de blocos de experimentos do planejamento fatorial para a lixiviação com HNO_3	68
Tabela IV.9: Matriz de blocos de experimentos do planejamento fatorial para a etapa de lixiviação com água régia.....	72
Tabela IV.10: Condições empregadas na cementação da prata com pó de zinco.....	74
Tabela IV.11: Condições empregadas na precipitação da prata	75
Tabela IV.12: Condições empregadas nos experimentos de calcinação	77
Tabela IV.13: Condições empregadas na precipitação do ouro	81
Tabela IV.14: Condições empregadas na cementação do ouro	83
Tabela IV.15: Condições experimentais empregadas nos testes exploratórios de lixiviação com água régia.....	85
Tabela IV.16: Condições experimentais empregadas no teste exploratório para as duas etapas de lixiviação	86
Tabela IV.17: Condições empregadas na lixiviação em duas etapas com HNO_3	87
Tabela IV.18: Condições experimentais empregadas na lixiviação com H_2SO_4	88
Tabela IV.19: Condições empregadas nos testes exploratórios de cementação do ouro	89

Tabela IV.20: Condições empregadas nos testes exploratórios de precipitação do ouro	90
Tabela V.1: Resultados da pré-caracterização do grupo A pelo método MEV	93
Tabela V.2: Resultados da pré-caracterização do grupo B pelo método MEV	94
Tabela V.3: Resultados obtidos para a caracterização das amostras de limalhas dos grupos A e B	95
Tabela V.4: Resultados da caracterização química dos grupos A e B por AA	97
Tabela V.5: Resultados dos licores da lixiviação com HNO ₃ para a amostra A e B ...	100
Tabela V.6: Resultados da caracterização do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO ₃	101
Tabela V.7: Resultados da caracterização do AgCl precipitado resultante da lixiviação com HNO ₃	104
Tabela V.8: Resultados dos licores da lixiviação com HNO ₃ nas condições ótimas...	107
Tabela V.9: Resultados da caracterização pelo método MEV do Au no resíduo sólido da lixiviação com HNO ₃ nas condições ótimas	108
Tabela V.10: Algoritmo de Yates da lixiviação de prata com HNO ₃ para as amostras A e B.....	112
Tabela V.11: Análise da interação AC na lixiviação com HNO ₃ da amostra A	113
Tabela V.12: Método de otimização do passo ascendente para a lixiviação da prata com HNO ₃	115
Tabela V.13: Condições ótimas para a lixiviação da prata com HNO ₃	115
Tabela V.14: Condições do experimento para a geração do resíduo sólido de ouro visando a etapa de lixiviação com água régia	116
Tabela V.15: Resultados de extração de ouro, prata e cobre pela lixiviação com água régia para as amostras A e B.....	118
Tabela V.16: Resultados de análise química para os licores da lixiviação com água régia nas condições ótimas	119
Tabela V.17: Algoritmo de Yates da lixiviação com água régia para as amostras A e B	121
Tabela V.18: Resultados da análise da interação AB na lixiviação com água régia da amostra A.....	122
Tabela V.19: Resultados da análise da interação BC na lixiviação com água régia da amostra B.....	122
Tabela V.20: Resultados do método de otimização do passo ascendente para a etapa de lixiviação do ouro com água régia.....	124

Tabela V.21: Condições ótimas para a lixiviação de ouro com água régia	124
Tabela V.22: Caracterização dos produtos sólidos para a recuperação de prata	126
Tabela V.23: Caracterização dos produtos de prata fundidos	129
Tabela V.24: Caracterização dos produtos em pó da etapa de recuperação de ouro	132
Tabela V.25: Caracterização dos produtos de ouro fundidos	135
Tabela X.1: Resultados dos testes exploratórios	149
Tabela X.2: Caracterização das amostras de limalhas dos grupos A e B por MEV ...	151
Tabela X.3: Caracterização das amostras dos grupos A e B por espectrométrica de absorção atômica	151
Tabela X.4: Caracterização dos licores da lixiviação com HNO ₃ para a amostra A por espectrométrica de absorção atômica	153
Tabela X.5: Caracterização dos licores da lixiviação com HNO ₃ para a amostra B por espectrométrica de absorção atômica	154
Tabela X.6: Resultados da caracterização do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO ₃ dos grupos A e B por MEV	155
Tabela X.7: Resultados da caracterização do AgCl precipitado resultante da lixiviação com HNO ₃ dos grupos A e B por MEV	155
Tabela X.8: Resultados dos licores da lixiviação com HNO ₃ nas condições ótimas para as amostras A e B por espectrométrica de absorção atômica	157
Tabela X.9: Resultados da caracterização do resíduo sólido de Au da lixiviação com HNO ₃ nas condições ótimas por MEV	157
Tabela X.10: Caracterização dos licores da lixiviação com água régia para a amostra A por espectrométrica de absorção atômica	159
Tabela X.11: Caracterização dos licores da lixiviação com água régia para a amostra B por espectrométrica de absorção atômica	160
Tabela X.12: Resultados dos licores da lixiviação com água régia nas condições ótimas para as amostras A e B por espectrométrica de absorção atômica	162
Tabela X.13: Resultados da caracterização dos produtos da recuperação da prata por MEV	164
Tabela X.14: Resultados da caracterização dos produtos da recuperação do ouro por MEV	166

LISTA DE NOTAÇÕES

Caracteres Gregos

θ	Complemento do ângulo de incidência
λ	Comprimento de onda da radiação
σ_{exp}	Desvio padrão de todos os experimentos
σ_u	Desvio padrão unitário de um dado experimento
ϕ_{exp}	Número de graus de liberdade de todos os experimentos
ϕ_u	Número de graus de liberdade para cada experimento

Caracteres Latinos

AA	Espectrometria de Absorção Atômica
AAV	Anel Amarelo Vários
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
AgNO ₃	Nitrato de Prata
Al	Alumínio
Ouro	Au
[AuCl ₄] ⁻¹	Cloreto do Ouro
BAG	Brinco Amarelo Grande
BAM	Brinco Amarelo Médio
BAP	Brinco Amarelo Pequeno
Bi	Bismuto
BTV	Brinco Tri-cor Vários
CAG	Corrente Amarela Grande
CAM	Corrente Amarela Mediana
CAP	Corrente Amarela Pequena
Cd	Cádmio
cm ³	Centímetro cúbico
CN ⁻	Cianeto
Co	Cobalto
CTG	Corrente Tri-cor Grande
CTM	Corrente Tri-cor Mediana

CTP	Corrente Tri-cor Pequena
Cu	Cobre
°C	Graus Celsius
d	Distância interplanar
DM	Diferença média
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectrômetro de raios-X Dispersivo em Energia
<i>EPDM</i>	Erro padrão da diferença média
<i>EPM_i</i>	Erro padrão da média inferior
<i>EMP_s</i>	Erro padrão da média superior
FeSO ₄	Sulfato Ferroso
FRX	Fluorescência de raios-X
g	Gramas
GP	Grupo da Platina
h	Hora
HCl	Ácido Clorídrico
Hg	Mercúrio
HNO ₃	Ácido Nítrico
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
Ir	Irídio
k	Quilates
K	Kelvin
kg	Kilograma
l	Litro
MEV	Microsonda Eletrônica de Varredura
ml	Mililitro
N	Número de experimentos
n	Ordem de difração
Na ₂ B ₄ O ₇ •10H ₂ O	Bórax
NaCl	Cloreto de Sódio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio Anídrico
Na ₂ S ₂ O ₄	Hidrosulfito de Sódio
Na ₂ S ₂ O ₅	Metabisulfito de Sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio

Ni	Níquel
NO	Óxido de Nitrogênio
OAV	Outro Amarelo Vários
Os	Ósmio
PA	Pureza Analítica
PAG	Pulseira Amarela Grande
PAM	Pulseira Amarela Mediana
PAV	Pingente Amarelo Vários
Pb	Chumbo
PbSO ₄	Sulfato de Chumbo
PC	Ponto central
Pd	Paládio
pH	Potencial de Acidez
ppm	Partes por Milhão
Pt	Platina
PTG	Pulseira Tri-cor Grande
PTM	Pulseira Tri-cor Mediana
R ₁	Resposta ou variável do experimento
R ₂	Resposta ou variável do experimento em duplicada
RCHO	Dextrose
Rh	Ródio
Ru	Rutênio
SEI	Imagem de Elétrons Secundários
Sn	Estanho
Ti	Titânio
US\$	Dólar
Zn	Zinco
%	Percentual

RESUMO

Muitos resíduos se perdem na fabricação das jóias pela falta de conhecimento para a recuperação dos metais preciosos utilizados na sua elaboração. Uma parte destes resíduos é considerada de alto teor em ouro, prata e metais do grupo da platina.

Nesta dissertação de mestrado foi avaliado o uso de uma rota hidrometalúrgica para tratar sucata de jóias de ouro. A rota consistiu em uma lixiviação inicial de amostras com teores acima (amostra A) e abaixo de 10% Ag (amostra B) com HNO_3 para extrair a prata, seguida de uma lixiviação com água régia para extrair o ouro contido no resíduo sólido da etapa anterior. Empregou-se o método fatorial completo a dois níveis experimentais para avaliar a influência das variáveis: tempo de lixiviação, temperatura da solução aquosa de lixiviação e a relação sólido/líquido, sobre o percentual de extração metálica. Em seguida, foi usado o método de otimização estatística do passo ascendente com o objetivo de determinar as condições experimentais ótimas para atingir o máximo percentual de extração de ouro e de prata. Para a recuperação da prata empregaram-se os licores de lixiviação com HNO_3 e avaliaram-se os métodos: cementação com pó de zinco, precipitação com FeSO_4 e calcinação do AgCl . Para a recuperação do ouro trataram-se os licores da lixiviação com água régia pelos métodos: cementação com pó de zinco e precipitação com FeSO_4 .

Os resultados obtidos para a rota hidrometalúrgica adotada para a recuperação de ouro e prata a partir de sucata de jóias de 10k, foram:

- Condições ótimas para a lixiviação total da Ag e Cu para 0,5g de amostra com HNO_3 : 32ml de HNO_3 , 1,5 h e 42°C para a amostra A e 45ml de HNO_3 , 2,25h e 43°C para a amostra B;
- Condições ótimas para a lixiviação total de Au com água régia do resíduo sólido de ouro da lixiviação anterior: 0,140g de resíduo sólido de ouro, 0,85 h e 43°C para a amostra A e 0,056g de resíduo sólido de ouro, 0,78h e 43°C para a amostra B;
- Calcinação de AgCl para recuperar 94% de Ag (940 milésimas), sendo Au e Sn os principais contaminantes com teores próximos a 2% cada; e
- Precipitação com FeSO_4 para recuperar 98,7% de Au (23,7k), sendo Ag a principal impureza com um teor de 0,72%.

Palavras-chave: ouro, prata, recuperação, lixiviação, hidrometalurgia, metais preciosos.

ABSTRACT

A great amount of scrap metal wastes away in the manufacturing of gold jewelry, which due the lack of knowledge of precious metals recovery used in its manufacturing. A part of this scrap material is considered as a high-grade scrap of gold, silver and platinum metals.

In this Master degree Thesis it has been evaluated the use of a hydrometallurgical methodology to treat scrap gold jewels. The methodology consisted of an initial leaching of samples with proportions higher (sample A) and lower than 10% Ag (sample B) with HNO_3 to extract silver, followed by aqua regia leaching to extract gold from the solid residue of the previous stage. The complete Factorial Method was used with two experimental levels to evaluate the influence of the variables on the experimental response: leaching time, aqueous leaching solution temperature and solid/liquid ratio, on the metallic extraction percentage. The optimization statistical method of the ascending step was used after the factorial method aiming at determining the optimum experimental conditions to reach the maximum gold and silver extraction percentage. For the silver recovery, the liquors from leaching with HNO_3 were used, and the following methods were evaluated: cementation with zinc powder, precipitation with FeSO_4 and AgCl calcination. For the gold recovery, the aqua regia liquors were treated by the methods: cementation with zinc powder and precipitation with FeSO_4 .

The final results for the hydrometallurgical methodology adopted by the gold and silver recovery from 10k jewel scrap were:

- Optimum conditions for total Ag and Cu leaching with HNO_3 : 32ml of HNO_3 , 1.5 h and 42 °C for sample A and 45ml of HNO_3 , 2.25h and 43 °C for sample B;*
- Optimum conditions for total Au leaching with aqua regia from the solid residue of previous leaching: 0.140g of gold solid residue, 0.85h and 43 °C for sample A, and 0.056g of gold solid residue, 0.78h and 43 °C for sample B;*
- AgCl calcination to recovery 94% of Ag (940 millesimals), being Au and Sn the main impurities with content nearly to 2% each;*
- Precipitation with FeSO_4 recovered 98.7% of Au (23.7k), being Ag the main impurity with content of 0.72%.*

Key words: *gold, silver, scrap jewelry treatment, leaching, hydrometallurgy, precious metals.*

1 INTRODUÇÃO

O ouro (Au), a prata (Ag) e outros metais preciosos são empregados na confecção de jóias, sendo ligados com outros metais para lhes dar um maior grau de dureza e cor necessária. Estes metais preciosos são escassos na natureza, embora a sua quantidade explorável aumente a cada ano como resultado da mineração. No entanto, a proporção é menor em comparação com a oferta disponível (MOLINA, 2008). Isto tem provocado uma elevação no preço destes metais preciosos, notadamente nos últimos anos.

Adicionado ao alto custo dos metais preciosos, muitos resíduos são gerados na fabricação das jóias, os quais se perdem pela falta de conhecimento para sua recuperação. Os resíduos encontram-se na forma de recortes e limalhas, resíduos de casting¹, jóias defeituosas (conhecido também como sucata), sedimentos dos procedimentos de eletrorecuperação ou eletrorefino, etc. (CORTI, 2002). Uma grande parte destes resíduos contêm altos teores de metais preciosos, especialmente de ouro. Estes resíduos com alto teor de ouro são os mais fáceis de recuperar, já que são formados praticamente só por metais, alguns desejáveis, que formam parte da liga inicial, e outros que chegaram por acidente durante a sua manipulação, sendo consideradas impurezas. As impurezas podem alterar a quilatagem² (k) e também as propriedades mecânicas das jóias até o ponto de não poderem ser mais trabalhadas, sendo a recuperação sua única solução de destinação (LOEWEN, 1995).

Levando em consideração estes aspectos, foi avaliada nesta dissertação de mestrado uma rota hidrometalúrgica para a recuperação de ouro e prata contidos em sucata de jóias à base de ouro, visando conferir uma abordagem de engenharia a um tratamento essencialmente empírico empregado por joalheiros.

A rota hidrometalúrgica adotada consistiu em uma lixiviação inicial com HNO₃ para extrair a prata a partir das limalhas homogeneizadas divididas em dois grupos, amostra A (teor acima de 10% Ag) e amostra B (teor abaixo de 10% Ag). O resíduo

¹ Casting: Processo onde o metal líquido é solidificado dentro de uma fôrma.

² A quilatagem indica a proporção do ouro puro e dos outros metais contidos na ligação numa relação de 24 partes. Por exemplo, uma jóia de 18 K, das 24 partes, 18 são de ouro puro e 6 são de liga.

sólido da lixiviação com HNO_3 foi lixiviado com água régia para extrair o ouro. Nas etapas de lixiviação foram avaliadas algumas variáveis consideradas mais importantes, tais como: tempo de lixiviação, temperatura da solução aquosa de lixiviação e a relação sólido/líquido. Os experimentos de lixiviação seguiram um planejamento estatístico de experimentos tecnológicos pelo método fatorial completo a dois níveis experimentais e respostas replicadas (BOX et al., 1988). Os resultados experimentais foram processados pelo método de otimização estatística do passo ascendente (DUCKWORTH, 1960) com o objetivo de atingir o máximo percentual de extração metálica. Na lixiviação com HNO_3 a otimização foi realizada para maximizar a extração da prata, enquanto que na lixiviação com água régia, visou-se maximizar a extração do ouro.

Os licores de lixiviação foram tratados visando à recuperação de prata e ouro, avaliando-se os métodos empregados em função da simplicidade de operação, custo dos métodos, assim como, os resultados de pureza obtidos. Para a prata, empregaram-se os licores de lixiviação com HNO_3 e avaliaram-se os métodos: cementação com pó de zinco, precipitação com sulfato ferroso e calcinação do AgCl obtido a partir da adição de NaCl ao licor. Para o ouro, os licores da lixiviação com água régia foram tratados por cementação com pó de zinco e precipitação com sulfato ferroso.

As amostras de jóias e os produtos da recuperação da prata e do ouro foram caracterizados fisicamente pelos métodos de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microsonda Eletrônica de Varredura (MEV), e as amostras do licor de lixiviação foram caracterizadas quimicamente por espectrometria de Absorção Atômica (AA).

Os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado podem direcionar pesquisas futuras no que se refere à otimização para a recuperação dos metais preciosos, não só a partir de sucata de jóias, como também de uma grande variedade de resíduos que contenham estes metais valiosos em elevados teores e que, no momento, não estejam sendo recuperados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Definir as condições ótimas para recuperar ouro e prata a partir de sucata de jóias à base de ouro de 10K empregando-se uma rota hidrometalúrgica visando conferir uma abordagem de engenharia a um tratamento empírico empregado por joalheiros.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Classificar as amostras de sucata de jóias segundo o teor de prata presente;
- Caracterizar física e quimicamente as amostras de sucata de jóias, os licores da lixiviação e os produtos finais da etapa de recuperação de ouro e prata;
- Avaliar a influência do tempo de lixiviação, a temperatura da solução de lixiviação e a relação sólido/líquido sobre o percentual de extração de prata na lixiviação com HNO_3 e sobre o percentual de extração de ouro na lixiviação com água régia empregando-se um planejamento estatístico pelo método fatorial a dois níveis. As condições experimentais ótimas foram determinadas pelo método de otimização do passo ascendente, e;
- Avaliar os métodos de precipitação, cementação e calcinação para recuperar a prata e os métodos de precipitação e cementação para recuperar o ouro, com o objetivo de determinar o método de recuperação mais adequado em função dos melhores resultados obtidos, simplicidade de operação, custo do método, assim como, a pureza dos metais obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 METAIS UTILIZADOS NA JOALHERIA

3.1.1 Metais Preciosos

Um metal se denomina precioso quando é um elemento químico metálico raro de alto valor econômico. Quimicamente, os metais preciosos têm reatividades menores, possuem brilho, são maleáveis, dúcteis e possuem elevadas temperaturas de fusão.

Os metais preciosos mais conhecidos são ouro e prata, os quais além de serem usados em arte, joalheria e cunhagem, também têm aplicações industriais. Outros metais preciosos incluem o grupo da platina (GP): rutênio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), ósmio (Os), irídio (Ir) e platina (Pt); sendo que a platina é o mais comercializado.

O teor de um metal precioso em uma liga se denomina quilatagem (k) e, profissionalmente, os joalheiros expressam o teor em milésimas conhecida como lei. Numa peça de ouro, a k se compõe de 24 partes e a lei em 1000 partes. Para uma jóia de ouro de 18k, 18 são de ouro fino³ e na lei são 750, sendo o restante formado pelas espécies que compõem a liga, em ambos os casos. Portanto, a precisão nos valores de k é de 1/24 e na lei de 1/1000. A seguinte equação é utilizada para converter k para milésimas:

$$\text{Milésimas} = k \times 41,666 \quad (3.1)$$

3.1.1.1 O Ouro

Metal precioso com peso específico de 19,32 g/cm³, possui ponto de fusão de 1336 Kelvin (K) (1063 graus Celsius (°C)) e ponto de ebulição em 3243K (2970°C).

³ Ouro fino: Nome dado ao ouro puro.

Apresenta dureza de 2,5 a 3,0 na escala Mohs. Possui alta condutividade térmica e baixa resistividade elétrica.

O ouro é altamente inerte, não é afetado pelo oxigênio do ar, calor, umidade e a maioria dos solventes. O ouro só é solúvel em água régia ou em solução aquosa de cianetos e é utilizado em artigos de joalheria, fabricação de moedas, na informática, peças odontológicas, contatos elétricos, e sob a forma coloidal se usa o ouro para dar cor no vidro e cerâmica, entre outros usos (BARRIENTOS, 2003).

O ouro em seu estado mais puro (24k) é freqüentemente considerado muito maleável para uso em joalheria. Assim, para aumentar a resistência e produzir as características de cor desejadas, o ouro pode ser misturado ou ligado a um ou mais metais (prata, cobre, etc.). A prata é usada para reduzir a intensidade da cor amarela e para formar uma liga esverdeada muito utilizada. O cobre, por sua vez, obscurece o amarelo do ouro fino, tornando-o mais avermelhado e duro.

A liga de ouro, cobre e prata é muito maleável e sua cor é semelhante a do ouro fino. Uma liga com platina e paládio forma o denominado ouro branco, muito utilizado em combinação com pedras preciosas por sua dureza, delicadeza e durabilidade. Às vezes, o zinco (Zn) e o níquel (Ni) também são utilizados nas ligas. As ligas de ouro podem ser de 22, 20, 18, 14, 12 ou 10k e as suas composições são apresentadas na Tabela III.1. A Figura 3-1 apresenta o histórico dos preços em dólares (US\$) da onça troy⁴ de ouro fino para Janeiro dos últimos dez anos, tendo-se um aumento constante com os anos e observando-se um pico em 2006 e outro em 2008, sendo o maior preço de US\$ 1002,80 em 2008, começando o ano de 2009 com um preço de US\$900,00.

⁴ Para os metais preciosos emprega-se a onça troy que equivale a 31,104g.



Figura 3-1: Histórico do preço do ouro (dólares por onça troy)

Fonte: www.kitco.com

Tabela III.1: Ligas utilizadas nas jóias à base de ouro

Milésima	Nome	Au	Ag	Cu	Zn	Outro	Ponto de Fusão (°C)	Peso Específico (g/cm ³)
1000	24k	100					1063	19,3
920	22k amarelo	92	4	4			977	17,3
900	22k (cunhagem)	90	10				940	17,2
750	18k amarelo	75	15	10			882	15,5
750	18k amarelo	75	12,5	12,5			904	15,5
750	18k verde	75	25				966	15,6
750	18k rosa	75	5	20			932	15,5
750	18k branco	75				25 Pd	904	15,7
580	14k amarelo	58	25	17			802	13,4
580	14k verde	58	35	7			835	13,6
580	14k rosa	58	10	32			827	13,4
580	14k branco	58				42 Pd	927	13,7
420	10k amarelo	42	12	41	5		786	11,6
420	10k amarelo	42	7	48	3		876	11,6
420	10k verde	42	58				804	11,7
420	10k rosa	42	10	48			810	11,6
420	10k branco	42				58 Pd	927	11,8

Fonte: McCREIGHT, 1982

3.1.1.2 A Prata

Embora seja um metal precioso que se pode ligar quimicamente com vários outros metais de baixo ponto de fusão, como por exemplo, zinco, irídio, estanho e outros, a liga mais usada na confecção de jóias é a prata/cobre. Esta liga é chamada prata *sterling*⁵ quando as proporções são 925 partes de prata fina e 75 partes de cobre nas 1000 partes. Esta quantidade de cobre confere à prata a dureza necessária sem reduzir sensivelmente a sua ductilidade e maleabilidade. Além disso, o cobre permite que a superfície da prata possa ser colorida. Um dos maiores problemas das ligas de prata é que esta se oxida ao ar rapidamente, mudando sua cor e ficando amarela ou azul ou preta, entre outras colorações.

A prata pura ou fina é um sólido branco com brilho metálico. A maior parte da prata é obtida como um subproduto da mineração de chumbo (Pb) e está freqüentemente associada ao cobre. A prata é um pouco mais dura do que o ouro, sendo superada por ele e, talvez, pela platina na ductilidade e maleabilidade. A prata é solúvel nos ácidos nítrico (HNO₃) e sulfúrico (H₂SO₄) concentrados e aquecidos, e nas soluções de cianeto. A prata líquida toma até 20 vezes seu volume em oxigênio e o desprende no momento de se solidificar. A prata coloidal tem uma cor cinza escura ou preta.

A prata, além de ser utilizada nas jóias, suas ligas também são muito importantes na odontologia. Ela é utilizada em ligas para soldagem, contatos elétricos, baterias de prata-zinco e prata-cádmio. A prata é muito importante na fotografia e na produção de espelhos por deposição química, eletrolítica ou evaporação. A prata também tem sido utilizada na fabricação de circuitos elétricos (BARRIENTOS, 2003).

Durante muitos anos se utilizou a prata na fabricação de moedas, mas devido ao seu preço, este metal tem sido substituído por outros metais. A prata é utilizada em menor escala em talheres, medicina, equipamentos para indústria química e de processamento de alimentos. O preço da onça troy de prata fina nos últimos treze anos apresenta um valor constante até dezembro de 2002, incrementando-se a partir do 2003 tendo a onça troy o maior valor de US\$ 20,79 nos primeiros meses de 2008 e

⁵ *Sterling*: Seu nome se deriva do ano 1300 de um povoado alemão chamado *Easterling*, que produzia prata de boa qualidade em uma porcentagem de 92,5% de prata e 7,5% de cobre. (BARRIENTOS, 2003).

chegando seu preço aos US\$ 11,00 ao final do mesmo ano, segundo a empresa Kitco (www.kitco.com), como é mostrado na Figura 3-2.

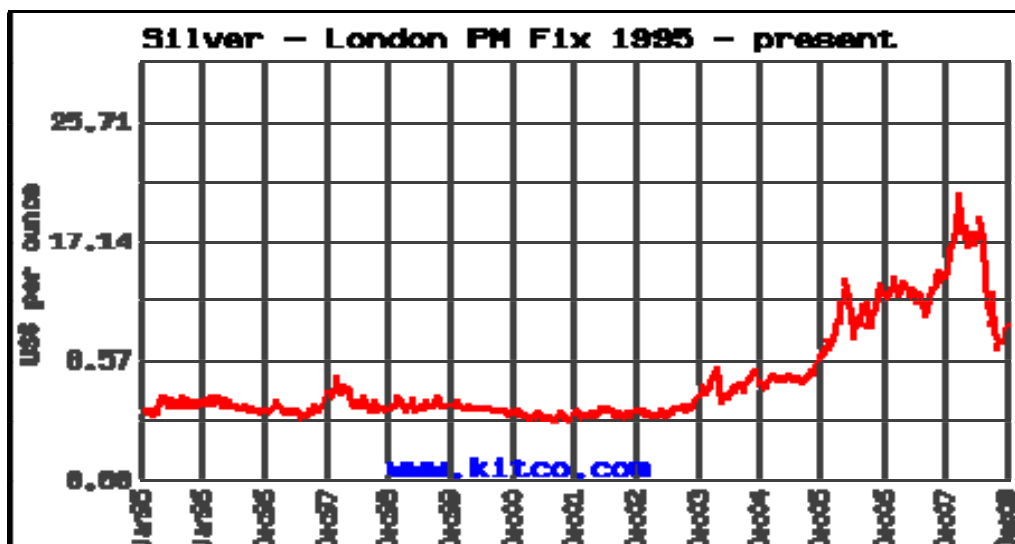


Figura 3-2: Histórico do preço da prata (dólares por onça troy)

Fonte: www.kitco.com

3.1.1.3 Grupo da Platina (GP)

O grupo da platina (GP) é composto por seis metais: platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio. Estes metais são considerados apropriados para a fabricação de jóias devido á sua dureza, contudo apenas platina, paládio e ródio são empregados em joalheria. Os metais do GP se dissolvem lentamente em contato com solução aquosa de água régia.

3.1.1.3.1 Platina

A platina é um metal precioso de cor branca/cinza, brilhante e pouco utilizado na joalheria devido a seu alto preço e falta de joalheiros especializados em trabalhar com ela. Na maioria das vezes, a platina é utilizada em joalheria para fixar pedras preciosas de alto valor.

A platina é dúctil, sendo superada pelo ouro e pela prata. A platina é maleável e pode ser riscada com facilidade se não tiver sido laminada previamente. Em liga com ouro é

muito frágil, com paládio é relativamente dura e com irídio apresenta valores intermediários entre as ligas com o ouro e o paládio. De todos os metais preciosos, a platina é o mais pesado e estável, não se fundindo facilmente (ponto de fusão 2023K) e não reage com a maioria dos ácidos inorgânicos, exceto pela água régia. Por esta razão, é muito utilizada na fabricação de utensílios laboratoriais para química (BARRIENTOS, 2003).

A onça troy de platina pura apresenta um incremento constante no preço a partir do ano 2000. Sendo a maior mudança no ano 2008 onde no primeiro semestre se atingiu o maior valor de US\$ 2252,00 e chegando no segundo semestre a um valor de US\$ 800,00 (vide Figura 3-3).

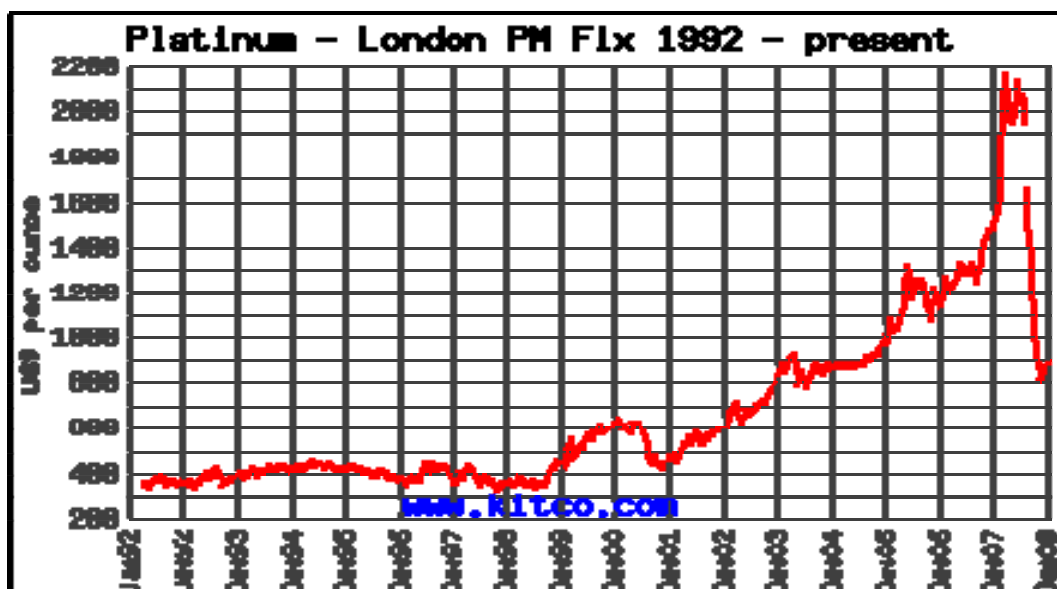


Figura 3-3: Histórico do preço da platina (dólares por onça troy)

Fonte: www.kitco.com

3.1.1.3.2 Paládio

O paládio é um metal precioso de cor branca, tal como a platina e a prata. Um pouco mais duro que a platina e menos dúctil. É um metal raro do grupo da platina, que se encontra em estado nativo e sob a forma de liga com a platina e o ouro.

O paládio tem uma dureza de 4,8 na escala Mohs. É dúctil, maleável e resistente à corrosão. Se funde mais facilmente do que a platina e pode ser soldado com

facilidade. Adsorve hidrogênio de 1000 a 3000 vezes seu volume quando é aquecido a 373K (100°C). Quimicamente é muito semelhante à platina e se dissolve em água régia. Possui uma temperatura de fusão igual a 1827K (1554°C), um ponto de ebulição de 3243K (2970°C) e uma densidade relativa de 12,02.

O paládio é utilizado, principalmente, no campo das telecomunicações, onde é usado para recobrir contatos elétricos nos dispositivos dos controles automáticos. Usa-se também em odontologia, nos relógios e para revestir espelhos especiais. É muito utilizado na joalheria para as ligas de ouro branco e, às vezes, em ligas com a platina, como um metal básico para jóias de elevado valor. O preço da onça troy de paládio puro apresentou o maior valor em dezembro do ano 2000 (quase US\$ 1100,00) com uma posterior queda no preço, tendo novamente um incremento a partir de dezembro do 2005 e sendo atualmente o preço do paládio de US\$ 200,00 como é mostrado na Figura 3-4.

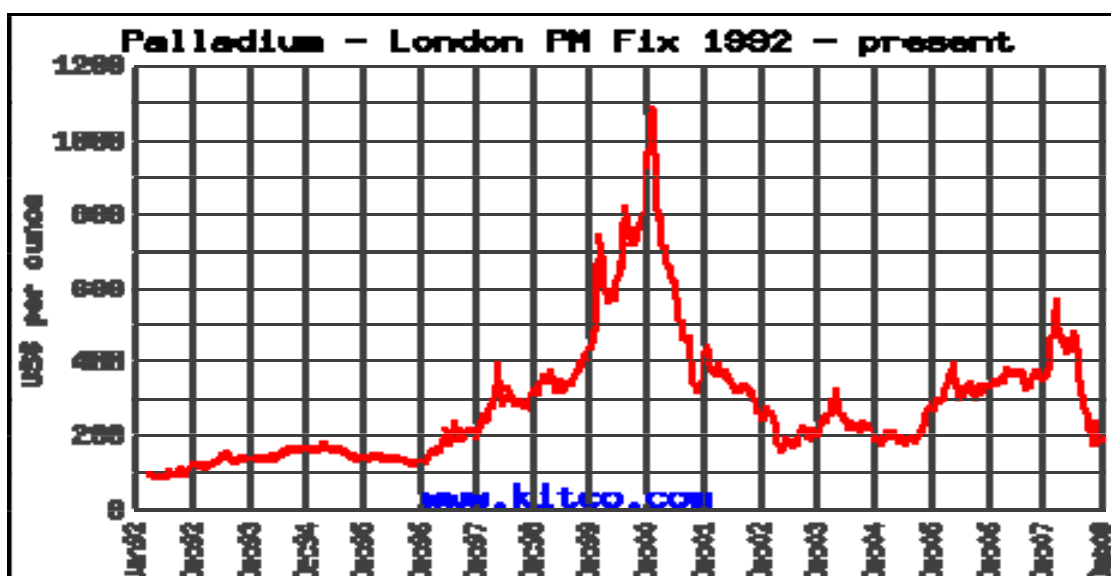


Figura 3-4: Histórico do preço do paládio (dólares por onça troy)

Fonte: www.kitco.com

3.1.1.3.3 Ródio

Metal precioso de cor branca semelhante ao alumínio, sendo a diferença de cor com a prata quase imperceptível. É duro e menos dúctil do que a platina e o paládio. O ródio não é atacado pela maioria dos ácidos inorgânicos, porém dissolve-se em água régia

ou H_2SO_4 concentrado aquecido quando encontra-se finamente moído. Apresenta temperatura de fusão maior e densidade menor que a platina.

A principal aplicação deste elemento é como agente ligante para endurecer platina e paládio. Estas ligas são usadas em bobinas de fornos elétricos, buchas para a fabricação de fibra de vidro, componentes de termopares para a medição de temperaturas elevadas, eletrodos de ignição (velas) para aeronaves e cadinhos para laboratório (BARRIENTOS, 2003).

Utiliza-se o ródio, também, como material de contato elétrico devido à sua baixa resistência elétrica e elevada resistência à corrosão. Os revestimentos de ródio metálico são obtidos por eletrodeposição ou evaporação para a produção de instrumentos óticos devido à sua elevada dureza e reflexão óptica. É utilizado em numerosos processos industriais como catalisador industrial, catalisador automotivo e na formação do ácido acético a partir do metanol. Utiliza-se, também, em espelhos e refletores, e como acabamento na joalheria e objetos de decoração.

Dos metais preciosos empregados na joalheria o ródio tem o maior preço. A Figura 3-5 mostra que o preço do ródio teve um incremento significativo nos últimos cinco anos (2003–2008), apresentando o maior valor de US\$ 10010,00 ao final do primeiro semestre de 2008 e chegando a um preço no segundo semestre de US\$ 760,00, atualmente a onça troy de ródio é de US\$ 900,00.

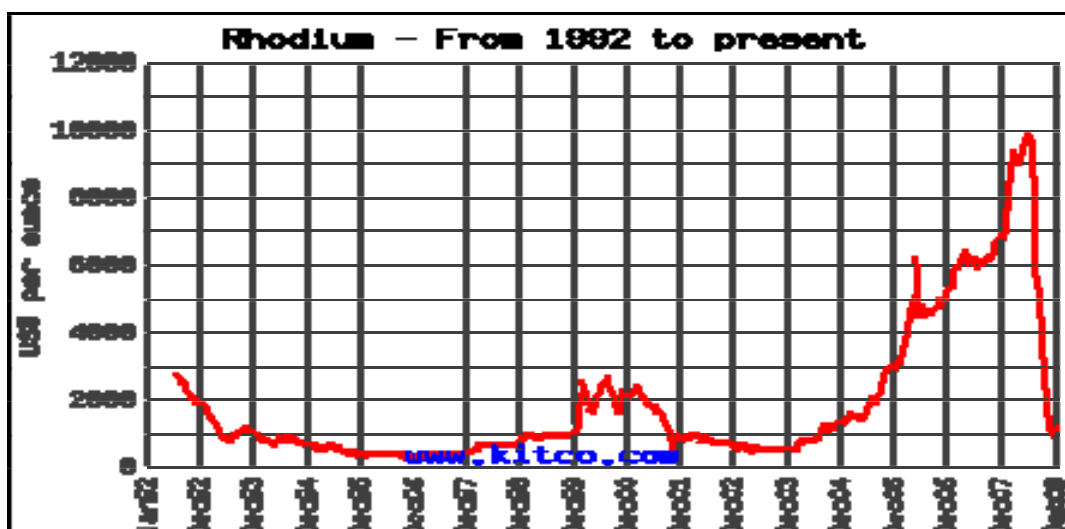


Figura 3-5: Histórico do preço do ródio (dólares por onça troy)

Fonte: www.kitco.com

3.1.2 Metais Não Preciosos

Podem-se utilizar alguns metais não preciosos na fabricação de peças de joalheria. Estes metais encontram-se como agentes ligantes para conferir características e cores especiais, ou são encontrados como impurezas indesejáveis do processamento. Entre os metais utilizados estão: Titânio (Ti), Cobalto (Co), Alumínio (Al), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cádmio (Cd), Estanho (Sn), Mercúrio (Hg), Chumbo (Pb) e Bismuto (Bi). Destes, o cobre, o níquel e o zinco são metais não preciosos mais empregados nas ligas de jóias de ouro.

3.2 SUCATA DE JÓIAS COM ALTO TEOR DE OURO

A sucata de jóias com alto teor de ouro é aquela onde o teor de ouro é maior ou igual a 20%. Este é o resíduo produzido pelos joalheiros, o resíduo de *casting*; jóias defeituosas, sedimentos dos procedimentos de eletrorrecuperação ou eletrorrefino, sendo sua recuperação muito importante pelo alto teor de metais preciosos (CORTI, 2002).

Esta sucata é a mais fácil de tratar, já que esta é praticamente formada somente por metais, uns desejáveis que formam parte da liga inicial e outros que chegaram por acidente durante a manipulação, sendo considerados impurezas. São muitas as circunstâncias que podem modificar as propriedades mecânicas de uma liga formada por metais preciosos para uso em joalheria, entre elas se destacam a variação nas porcentagens de cada composto na liga (k) ou a homogeneidade. Mas sem dúvida alguma, as impurezas são as mais importantes, até o ponto de não poderem ser mais trabalhadas, sendo a recuperação sua única solução de destinação (LOEWEN, 1995). No grupo da sucata com alto teor de metais preciosos encontram-se:

- Recortes;
- Limalhas;
- Jóias defeituosas, que podem ser jóias com defeitos da elaboração ou jóias velhas que ficaram defeituosas pelo uso;
- Ouro aluvionar, em pó ou pepitas.

Os primeiros três podem estar perfeitamente limpos ou contaminados, e o ouro aluvionar tem que ser refinado antes de ser comercializado para eliminar as impurezas e o ajustar à quilatagem desejada. Na Tabela III.2 são apresentados os teores de ouro normais para vários resíduos de sucata de jóias.

Tabela III.2: Teores normais de ouro para vários resíduos de sucata de jóias

Resíduos	Teor
Jóias defeituosas	39 - 73%
Ouro odontológico	Aproximadamente 66%
Resíduos dos bancos dos joalheiros	19 - 52%
Sedimentado no lavabo dos joalheiros	Aproximadamente 6 - 8%
Tapetes e chão de madeira	0,1 - 9%
Cadinhos velhos de fundição	0,8 - 5%
Pó que fica nas máquinas polidoras e depois de varrer	0,5 - 5%
Pulseiras de relógio e outros	0,25 - 5%
Estrutura de óculos (selecionados)	2 - 4%
Papel esmerilado, sujeira do chão, escovas e outros	0,1 - 4%
Metal eletrônico selecionado, pinos conectores, etc.	1%
Dispositivos eletrônicos e similares	0,007 - 0,03 %

Fonte: LOEWEN, 1995.

3.3 MÉTODOS PARA O REFINO DO OURO

Quando se considera o refino de sucata contaminada proveniente da fabricação de jóias, se pensa na recuperação do ouro puro e outros metais preciosos como o paládio, caso estejam presentes. O metal recuperado poder ser religado com prata, cobre e outros, para a fabricação de novas peças de jóias. No entanto, o que se precisa é assegurar a remoção das impurezas dos não-metals e outros metais base, para deixar uma liga limpa com Au-Ag-Cu para religar com a composição desejada (CORTI, 2002).

Diversas técnicas de refino estão disponíveis para recuperar o ouro, mas nem todas são apropriadas para o refino em pequena escala para a produção de jóias. Algumas destas técnicas são antigas, do início do século XIX. Outras são recentes, mas estas normalmente têm aplicações muito restritas e especiais. As técnicas de refino do ouro são:

- Cupelação;
- Quarteamento e divisão;
- Método de cloração de Miller;
- Método eletrolítico de Wohlwill;
- Célula de Fizzer;
- Extração por Solventes;
- Método com Água Régia;
- Processo Pirometalúrgico.

3.3.1 Cupelação

A cupelação consiste na adição de chumbo na sucata de jóias, que é aquecido ao ar em torno de 1273-1373K (1000-1100°C) e a sucata de ouro se dissolve no chumbo. Todos os metais base, incluindo o chumbo, são oxidados para formar uma escória de óxido de chumbo, deixando um lingote de Au-Ag que contém metais do grupo da platina presentes. Para obter-se ouro puro, etapas adicionais são necessárias para separar o ouro. A Figura 3-6 apresenta uma representação esquemática do procedimento da técnica de cupelação.

Enquanto a cupelação pode ser usada em pequena escala, seu uso em uma escala média não é recomendado, já que se emitem grandes quantidades de gases tóxicos à base de óxido de chumbo, causando a poluição ambiental. A remediação deste problema pode ocorrer com a instalação de sistemas de purificação de gases.

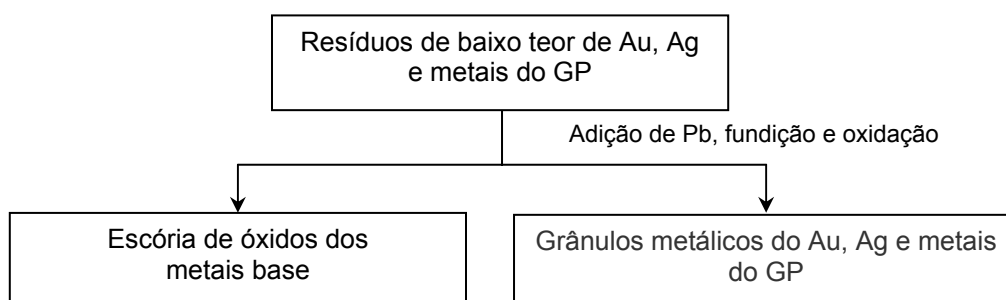


Figura 3-6: Representação esquemática da técnica de cupelação

3.3.2 Quarteamento e Divisão

Neste método, o material é fundido com prata ou cobre, se for necessário, para produzir uma liga que contém 25% de ouro (ou menos), isto é, “quartear”, daí o nome de quarteamento. Este quarteamento assegura que todos os metais base e a prata presentes na liga possam ser dissolvidos posteriormente em solução de HNO_3 . A liga fundida deve ser reduzida a grãos para maximizar a área superficial e possa ser atacada pela solução de HNO_3 dissolvendo os outros metais e deixando o ouro como sedimento na forma metálica. O sedimento deve ser lavado, filtrado e seco. A representação esquemática do método é apresentado na Figura 3-7.

Toda a platina e paládio presentes são dissolvidos, embora uma repetição do processo possa ser indicada para assegurar a remoção completa. Entretanto, os metais do GP insolúveis como o irídio permanecem no resíduo. O método é usado pelos joalheiros para o refino e é capaz de produzir ouro com pureza até de 99,5% na ausência de metais do GP (CORTI, 2002).

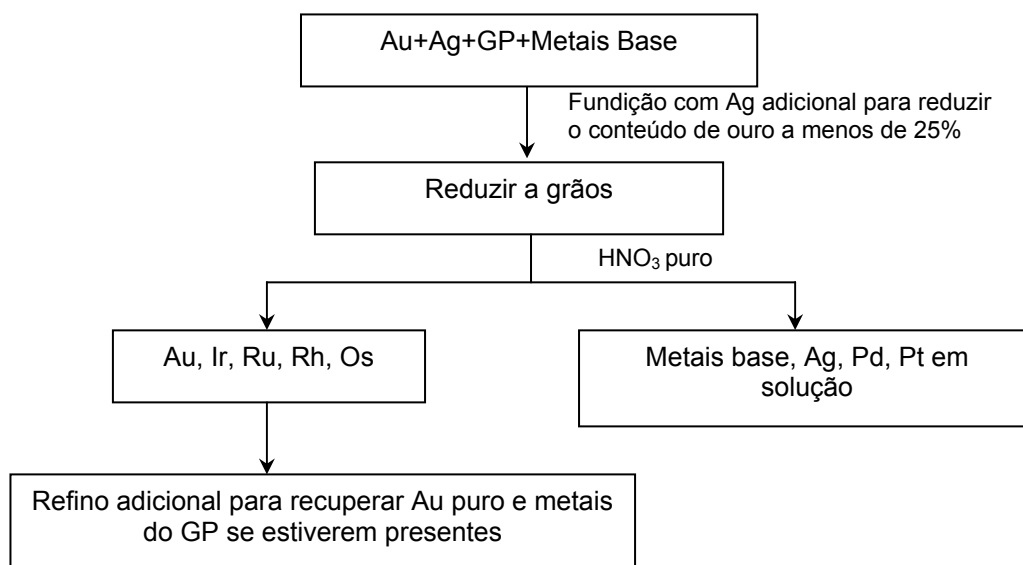


Figura 3-7: Representação esquemática do método de quarteamento e divisão

Fonte: CORTI, 2002.

O método de quarteamento é apropriado para o tratamento de sucata de baixo teor de ouro. Caso contrário, grandes quantidades de cobre ou prata seriam necessárias para reduzir o teor de ouro abaixo de 25%. O método também é aplicado como uma etapa

preliminar para reduzir o teor de prata antes de ser refinado pelo método com água régia.

3.3.3 Método de Cloração de Miller

O método de cloração pirometalúrgica, também denominado de Miller, é um dos métodos mais amplamente utilizados no refino do ouro em grande escala. O método de Miller envolve borbulhamento de gás cloro através do lingote fundido. Os metais base e a prata são removidos como cloretos, os quais volatilizam ou formam uma escória fundida na superfície do metal fundido. O final do processo é identificado pelo despreendimento de gases com coloração roxa característicos da formação de cloreto de ouro e, geralmente, isto ocorre quando o teor de ouro alcança um valor de 99,6 a 99,7%. Nenhum metal do GP presente é removido. A pureza típica de ouro conseguida por este método é de 99,5%, tendo a prata como a principal impureza (CORTI, 2002). O método é rápido e amplamente utilizado para o refino preliminar do ouro doré⁶ das minas. A Figura 3-8 mostra uma representação esquemática do método.

Qualificação técnica do operador é requerida para empregar este método, assim como significativas implicações de saúde e segurança no uso do gás cloro devem ser consideradas. As instalações de extração e tratamento de emanações gasosas são requeridas, o que torna este método oneroso e não recomendado para refino em pequena escala.

⁶ Doré: Liga de ouro e prata obtido no processo de extração de ouro nas minas.

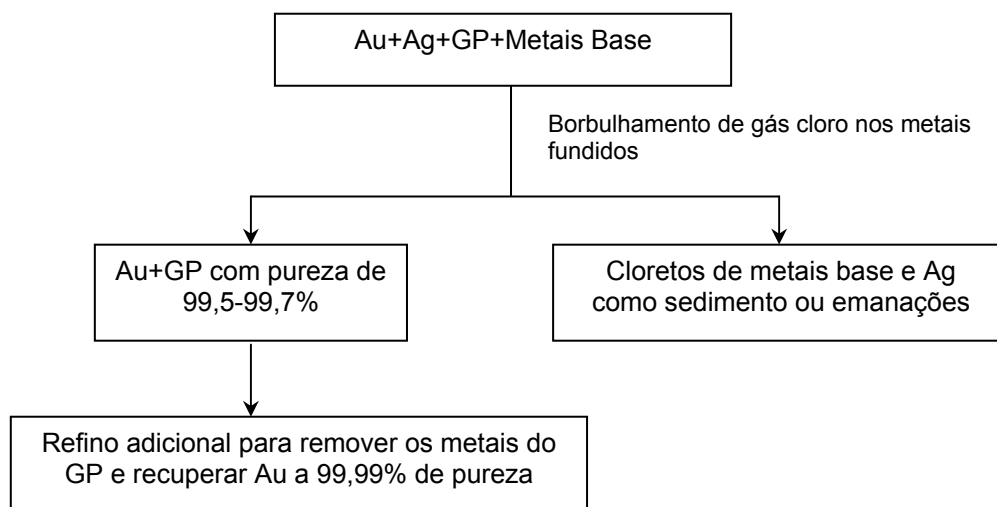


Figura 3-8: Representação esquemática do método de cloração de Miller

Fonte: CORTI, 2002.

3.3.4 Método Eletrolítico de Wohlwill

Outro método bem conhecido é o método eletrolítico de Wohlwill, amplamente utilizado nas principais refinarias de ouro, freqüentemente em conjunto com o método de Miller. A técnica do refino eletrolítico envolve a dissolução eletrolítica de um anodo impuro de ouro em um eletrólito de ácido clorídrico (HCl) e a conseqüente deposição do ouro com pureza de 99,99% no catodo (CORTI, 2002). A prata e os metais do GP presentes no anodo não são oxidados e permanecem no estado sólido, desprendendo-se do anodo e afundando no eletrólito, formando a lama anódica. Os precipitados de prata se encontram sob a forma de cloretos de prata e são recuperados posteriormente, conforme processos sugeridos no item 3.5.

Normalmente, a pureza de ouro no anodo é de 98,5%, já que a elevada presença de prata conduz à formação de cloreto de prata (AgCl) acumulada na superfície do anodo, impedindo a dissolução do ouro. O material utilizado no anodo é normalmente o ouro obtido pelo método de Miller. O método eletrolítico é demorado e uma representação esquemática é mostrada na Figura 3-9.

O método não é apropriado para refinadores em pequena escala. Para as sucatas de joalherias normais, são necessárias etapas preliminares de refino, como o método de Miller ou quarteamento.

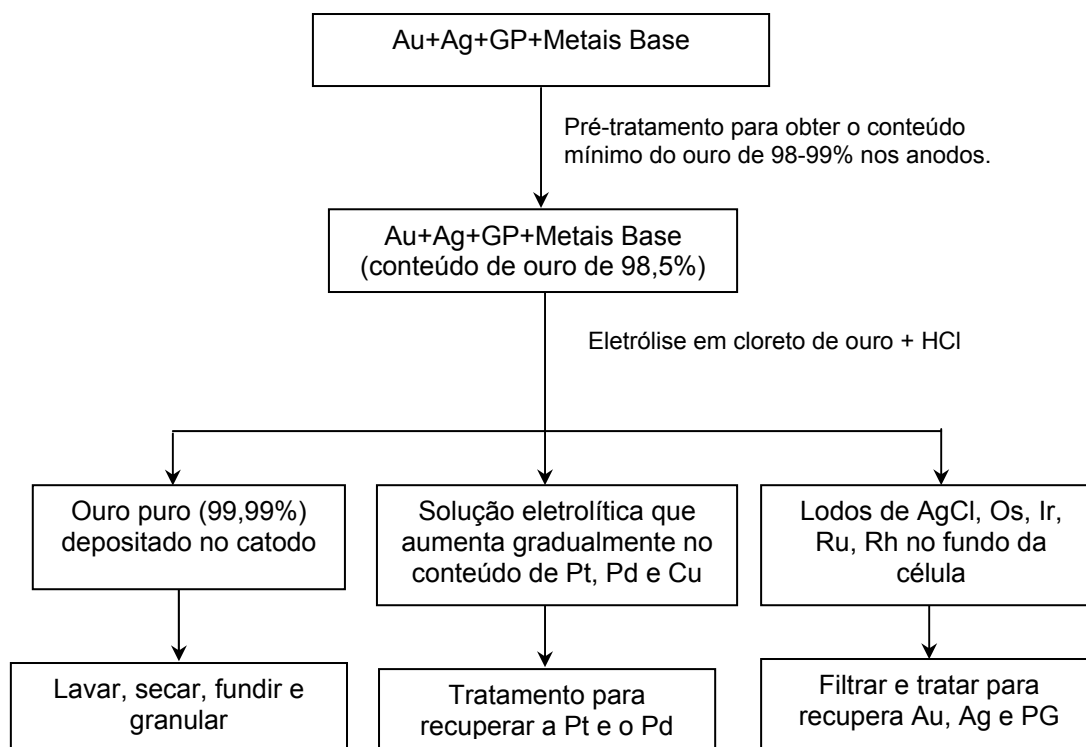


Figura 3-9: Esboço do método eletrolítico de Wohlwill

Fonte: CORTI, 2002.

3.3.5 Célula de Fizzer

Esta é uma variação do método eletrolítico de Wohlwill, e é a mais recomendada pelos joalheiros para refino em pequena escala. Na célula eletrolítica, o catodo é contido dentro de um recipiente cerâmico poroso, que atua como uma membrana semipermeável, prevenindo que o ouro dissolvido no anodo passe através da parede e se deposite no catodo. Assim, o ouro e os outros cloretos metálicos solúveis acumulam-se e os cloretos insolúveis, tais como, cloreto de prata e de metais do GP, ficam no fundo da célula.

Periodicamente, a célula é drenada, filtrada e o ouro no eletrólito é precipitado com um agente redutor seletivo. Desta maneira, os metais do GP dissolvidos são separados do

ouro, o qual pode alcançar uma pureza de 99,99%. Ao contrário do método de Wolhwill, a célula de Fizzer pode tratar anodos com até 10% de prata e, se corrente alternada for empregada, anodos com um teor de até 20% podem ser utilizados (CORTI, 2002). Um diagrama de blocos representativo do método é mostrado na Figura 3-10.

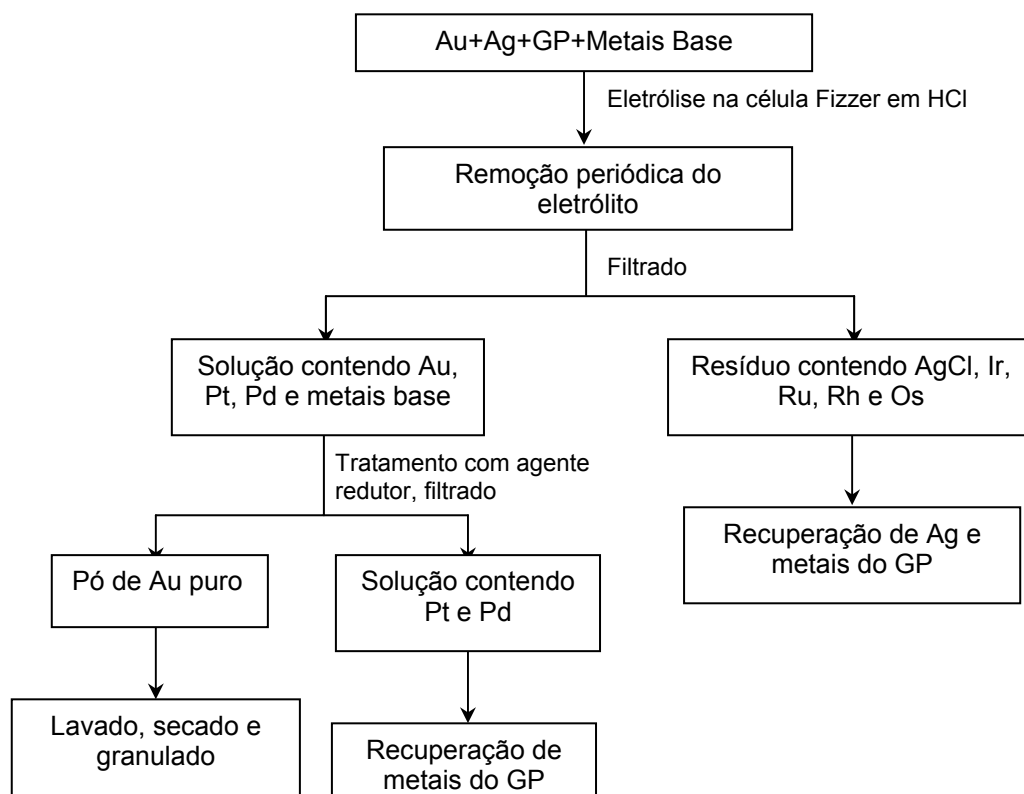


Figura 3-10: Diagrama de blocos representativo do método de Fizzer

Fonte: CORTI, 2002.

3.3.6 Extração por Solventes

Este método envolve o uso de reagentes orgânicos para extrair o ouro solúvel na fase orgânica que é imiscível em água (H₂O), permitindo assim sua separação seletiva. Este método não é recomendado para a recuperação de metais preciosos a partir de sucata de jóias pelo seu alto teor de ouro (CORTI, 2002).

3.3.7 Método com Água Régia

Este método é, provavelmente, o mais amplamente utilizado por joalheiros e refinarias tanto em pequena quanto em média escala e pode produzir ouro de até 99,99% de pureza. Baseia-se no fato de que a água régia (uma mistura de HCl e HNO₃ em uma relação de 3:1) além de dissolver os outros metais também dissolve o ouro. A sucata de ouro usualmente contém outros metais como cobre, prata, níquel e zinco. Também pode se encontrar ferro, às vezes estanho e chumbo e possivelmente platina, paládio, alumínio, etc. Assim, a sucata de jóias é dissolvida na mistura ácida formando cloreto de ouro solúvel e cloreto de prata insolúvel. O AgCl é reduzido e filtrado para obtê-lo separadamente, conforme processos sugeridos no item 3.5. O ouro é precipitado seletivamente da solução por um agente redutor e filtrado separadamente, lavado, seco e fundido para produzir um lingote.

Na prática, a sucata é reduzida ao tamanho de grãos para aumentar a área superficial. Em seguida, são tratados com uma série de adições ácidas de água régia usando um pequeno excesso de ácido para que não restem resíduos de ouro. Um aquecimento moderado (60°C) acelera a dissolução. Gases de coloração marrom e compostos de óxido de nitrogênio (NO) são emitidos durante esta etapa, de modo que procedimentos de segurança são exigidos.

A filtragem da solução remove o AgCl insolúvel, os metais do GP insolúveis e os não-metais. O ouro pode ser seletivamente precipitado usando vários agentes redutores, tais como: sulfato ferroso, metabisulfito de sódio e dióxido de enxofre gasoso. Outros agentes redutores que podem ser utilizados são a hidrazina, formaldeído, ácido oxálico, hidroquinona e certos açúcares (glicose). Alguns deles emitem quantidades abundantes de gás e outros são carcinogênicos.

Depois que a precipitação se completou, a solução deve permanecer em repouso durante a noite (overnight) para permitir que as partículas finas de ouro se depositem no fundo, como lamas. A maior parte do licor pode ser separada por decantação e o restante, que contém o ouro, é filtrado. O ouro filtrado deve ser lavado com H₂SO₄ e depois com água, seco e fundido. A Figura 3-11 mostra um diagrama de blocos representativo do método. Um dos inconvenientes deste método é que podem ocorrer perdas de ouro decorrentes de dissolução incompleta, ou mais provavelmente, porque

nem todo o ouro esteja sendo precipitado na etapa de redução. Não é recomendável descartar o licor antes de ser analisado o teor de ouro presente.

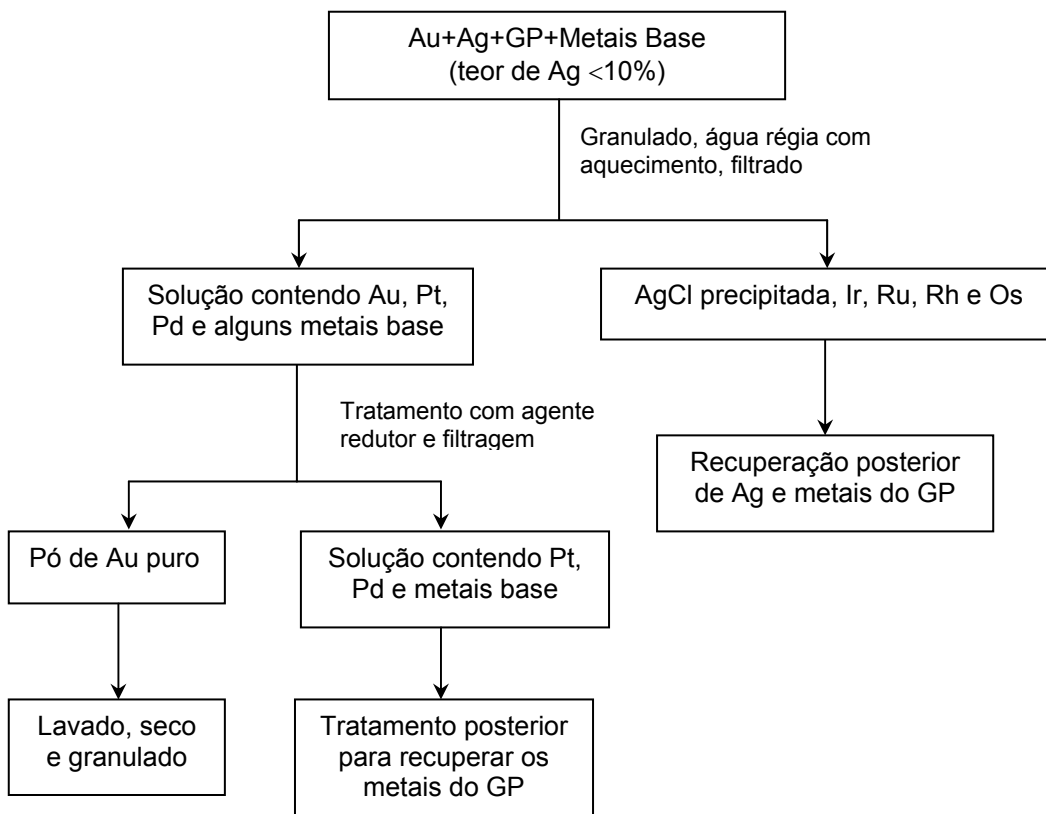


Figura 3-11: Diagrama de blocos representativo do método com água régia

Fonte: CORTI, 2002.

Além da água régia, é possível dissolver o ouro em outros ácidos, tais como, uma mistura de HCl e 50% de gás de cloro. Ambos reagentes são perigosos e produzem uma reação química mais lenta do que a reação com água régia.

3.3.8 Método Pirometalúrgico

O princípio deste método é a oxidação seletiva das impurezas dos metais base. Isto é possível pelo borbulhamento de ar ou oxigênio através da sucata de ouro durante a fusão. Este procedimento remove, inicialmente, todos os metais base diferentes do cobre, e, em seguida, algum cobre. Os óxidos formados e as inclusões não metálicas flutuam na superfície do banho de metais fundidos e são dissolvidos para formar a

escória. Um diagrama de blocos representativo do método é mostrado na Figura 3-12.

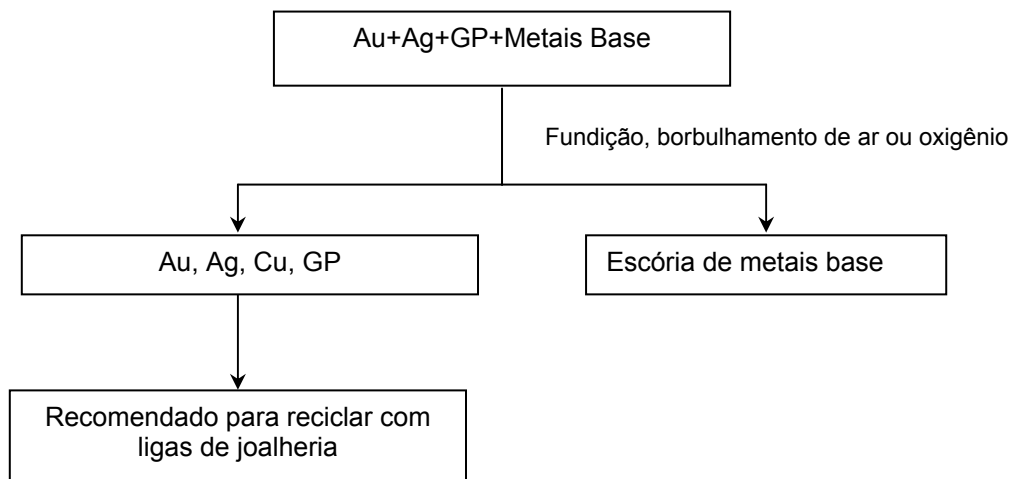


Figura 3-12: Diagrama de blocos representativo do método pirometalúrgico

Fonte: CORTI, 2002.

A Tabela III.3 apresenta os valores para o percentual de remoção dos metais base ao se utilizar o método pirometalúrgico.

Tabela III.3: Percentual de remoção dos metais base ao se empregar o método pirometalúrgico

Metal	% Remoção
Zinco	99
Chumbo	92
Estanho	96
Ferro	> 99
Cádmio	91
Antimônio	90
Bismuto	77
Arsênio	94
Níquel	> 90

Fonte: CORTI, 2002.

3.4 ESCOLHA DO MÉTODO DE REFINO

CORTI (2002) indica que dos oito métodos de refino de ouro apresentados anteriormente, somente cinco deles (Cupelação, Quarteamento, Célula de Fizzer, Método com Água Régia e Processo Pirometalúrgico) são apropriados para o refino em pequena e média escala da produção típica das joalherias. Dois destes, a cupelação e o método pirometalúrgico não produzem ouro puro, apenas uma liga de Au-Ag ou Au-Ag-Cu, com algum metal do GP, respectivamente. A Tabela III.4 apresenta um resumo das vantagens, desvantagens, limitações, etc. de cada método.

A cupelação não é recomendada por motivos de segurança e saúde. O método pirometalúrgico é uma boa opção para o refino de quantidades significativas de sucata, principalmente, em termos de velocidade de processo, rentabilidade e compatibilidade com as operações metalúrgicas normalmente envolvidas na produção de joalheria.

Dos métodos eletrolíticos apresentados, a célula de Fizzer é a única recomendada para os joalheiros trabalhando em escalas muito pequenas. O produto final não é ouro puro, mas a solução rica de cloreto de ouro pode ser tratada por precipitação seletiva, como no método com água régia.

Dos métodos que levam à obtenção do ouro puro (quarteamento e água régia), o método de quarteamento é simples de operar, mas requer um teor de 25% de ouro para obter-se ouro puro. Este método não é apropriado para as sucatas com quilatagem (k) alta-mediana, já que podem precisar da adição de cobre ou prata. As mais recomendadas são as quilatagens (k) mediana-baixa.

O método de dissolução e precipitação com água régia é o mais recomendado para joalherias de pequena-média escala. O método tem como fator limitante o material que deve possuir menos de 10% de prata para evitar a obstrução da dissolução da sucata. Por isso, o pré-tratamento pelo método de quarteamento para a redução da prata pode ser necessário. Alternativamente, um teor baixo de prata pode ser obtido quando se mistura sucata com alto teor de prata com resíduos de baixo teor.

Tabela III.4: Resumo das principais características dos métodos de refino do ouro (adaptado de CORTI, 2002)

Método	Tipo	Escala	Vantagens	Desvantagens	Limitações	Restrições	Produto
Cupelação	Pirometalúrgico	Pequena	Procedimento simples e útil para pequenas quantidades de sucata	Emissão de gases tóxicos de óxido de chumbo	Precisa de etapas adicionais para a obtenção de ouro puro	Adição de chumbo	Liga Au-Ag-GP
Quarteamento	Hidrometalúrgico	Pequena e média	Ouro fica na forma metálica e a prata pode ser recuperada posteriormente	Adição de cobre ou prata na liga original	25% de ouro na liga	Ausência de metais do GP	99,50% Au
Método de Cloração de Miller	Pirometalúrgico	Grande	Método rápido e recuperação posterior da prata e metais do GP	Requer sistemas especiais para proteção à saúde e segurança	Qualificação técnica do operador	Requer de instalações de extração e tratamento de gases	99,50% Au
Método Eletrolítico de Wolhwill	Eletrolítico	Grande	Alta pureza do ouro recuperado e recuperação posterior da prata e metais do GP	Método demorado	A elevada presença de prata impede a dissolução do ouro	Precisa de etapas preliminares de refino	98% Au
Célula de Fizzer	Eletrolítico	Pequena	A mais recomendada para refino em pequena escala com recuperação posterior da prata e metais do GP	O AgCl depositado precisa ser raspado em intervalos regulares	Método demorado e requer de uma posterior precipitação do ouro.	Pode tratar anodos com até 10% de prata e com corrente alternada, até 20% de prata	99,99% Au
Extração por Solventes	Hidrometalúrgico	Grande	Separação seletiva	Empregado para resíduos com baixos teores de ouro	Uso de extratantes orgânicos	Não recomendado para sucata de jóias pelo alto teor de ouro.	-
Método com Água Régia	Hidrometalúrgico	Pequena e média	A água régia dissolve todos os metais presentes na liga para a sua posterior recuperação	Possíveis perdas de ouro porque não ocorre plena dissolução na lixiviação ou precipitação total na redução	Redução do teor de prata e aumento da área superficial nas amostras antes da lixiviação	Teores de prata < 10%	99,99% Au
Processo Pirometalúrgico	Pirometalúrgico	Pequena e média	Oxidação seletiva das impurezas dos metais base. Processo rápido, rentável e compatível com as operações metalúrgicas de joalheria.	Não se recupera o ouro puro	Requer de etapas adicionais para a obtenção de ouro puro	-	Liga Au-Ag-Cu-GP

3.4.1 Procedimento do Método de Quarteamento

Este método se baseia no fato de que os metais comuns e a prata que acompanham o ouro nas ligas de 6k dissolvem-se facilmente em HNO_3 concentrado ou em suas soluções. Se o teor de prata é muito elevado, H_2SO_4 concentrado pode ser usado e o ouro fica como resíduo sob a forma de lama escura (LOEWEN, 1995).

Este procedimento não deve ser usado quando metais do GP se encontram presentes, mas, na ausência destes metais oferece muitas vantagens. A separação efetuada por este método fica limitada às sucatas com alto teor de ouro e se obtém purezas de 994 a 996 milésimas de ouro.

3.4.1.1 Quarteamento

Para que o método atinja resultados satisfatórios, a quilatagem do ouro deve estar entre 6-6,8k. O teor de ouro deve ser a quarta parte, em peso, do total da liga. A liga estará formada por metais comuns e prata. Se o teor de ouro for superior, a liga não será dissolvida totalmente e, se for menor, o ouro ficará reduzido a um pó muito fino que vai requerer maior cuidado na sua manipulação.

3.4.1.1.1 Cálculos para a Obtenção de uma Quilatagem de 6k

Para uma amostra de 4 gramas de 10k, os cálculos para quartear são:

1. Determinação do ouro fino contido na amostra:

$$\text{Ouro fino na amostra} = \text{peso (k em milésimas)} / 1000 \quad (3.2)$$

$$\text{Ouro fino} = 4 \text{ g (420)} / 1000$$

$$\text{Ouro fino} = 1,68\text{g}$$

2. Determinação do peso da liga:

$$\text{Peso da liga} = \text{peso do ouro fino} \times 3 \quad (3.3)$$

$$\text{Peso da liga} = 1,68 \times 3$$

$$\text{Peso da liga} = 5,04\text{g}$$

3. Peso final da amostra com 6k:

$$\text{Peso final amostra} = \text{Ouro fino} + \text{peso liga} \quad (3.4)$$

$$\text{Peso final amostra} = 1,68\text{g} + 5,04\text{g}$$

$$\text{Peso final amostra} = 6,72\text{g}$$

4. Quantidade de cobre a adicionar na amostra:

$$\text{Peso de cobre a adicionar} = \text{peso final amostra} - \text{peso inicial amostra} \quad (3.5)$$

$$\text{Peso de cobre a adicionar} = 6,72\text{g} - 4\text{g}$$

$$\text{Peso de cobre a adicionar} = 2,72\text{g}$$

3.4.1.2 Dissolução com Ácido Nítrico

Utiliza-se uma quantidade de HNO_3 quimicamente puro, que em peso, seja três vezes o peso da amostra. Uma vez que entre em contato com a amostra, se produzirá uma reação violenta, com desprendimento de gases nitrosos de coloração avermelhada que são tóxicos e corrosivos. Também se pode usar uma solução 1:1 de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$, ou então, 1:2 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$, sendo que o ataque químico fica mais lento e apresenta menor desprendimento gasoso, conseqüentemente o material resultante não apresenta uma granulometria muito fina. Em seguida, adiciona-se mais ácido até que, após ferver por alguns minutos, não haja mais gases e que não haja alteração na cor do ácido. A prata e os metais comuns estarão dissolvidos e o ouro ficará como resíduo. Deixa-se esfriar a solução e se decanta do resíduo de ouro. O ouro é lavado com água destilada, filtrado e novamente lavado com água quente. As lavagens continuam até que a água resultante não fique azul quando se adiciona uma pequena quantidade de amônia, o qual indicará a ausência de outros metais.

O filtro deve ser seco, de preferência, em um forno de secagem, a 343-353K (70-80°C). Após a retirada do ouro do filtro, coloca-se em um cadinho e se funde no forno a 1073K (800°C). Depois de esfriado, o ouro terá a cor amarela característica do ouro fino.

3.4.2 Método com Água Régia

Os reagentes empregados no método com água régia são ácidos inorgânicos (HNO_3 e HCl) que geram desprendimento de gases e soluções acres que podem queimar e manchar a pele. Entretanto, caso não existam problemas de segurança pessoal, a única dificuldade serão as perdas da solução com os metais preciosos lixiviados por descuidos na manipulação.

Quando a água régia lixivia a sucata de ouro, se produz o cloreto de ouro ($[\text{AuCl}_4]^{-1}$). Este cloreto tem propriedades fotoquímicas semelhantes às propriedades dos sais de prata usadas na fotografia. Pequenas quantidades desta solução podem manchar a pele. A mancha só aparece horas depois do contato e não é perigosa.

Recomenda-se queimar a sucata no início do procedimento para eliminar o material combustível e remover todo o ferro presente com o auxílio de um ímã. A presença de ferro retarda a lixiviação com a água régia. O “ouro verde” tem um alto teor de prata e bloqueia a lixiviação da sucata contendo ouro pela formação de AgCl que recobre a superfície da amostra. O método com água régia pode alcançar pureza de 999 milésimas (LOEWEN, 1995).

As etapas do processo de extração do ouro com água régia são:

- Lixiviação;
- Tratamento do Filtrado;
- Precipitação/Cementação do Ouro;
- Filtração e Lavagem; e
- Fundição do Ouro.

3.4.2.1 Lixiviação

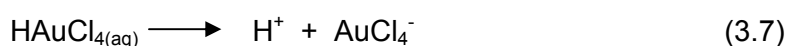
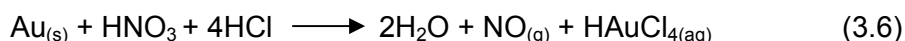
A lixiviação é a dissolução de um ou mais componentes de uma mistura sólida por contato com um solvente líquido para separar o soluto desejado ou eliminar um soluto indesejável da fase sólida. Ambas as fases entram em contato e o soluto(s) difunde-se

desde o sólido até a fase líquida, permitindo a separação dos componentes originais do sólido (GEANKOPLIS, 1998).

Na lixiviação em geral, são desejáveis as temperaturas acima da temperatura ambiente, já que isto produz uma maior solubilidade do soluto no solvente tendo como consequência, a obtenção de soluções com concentrações finais mais elevadas no licor da lixiviação. Em temperaturas elevadas, a viscosidade do líquido é menor e as difusividades maiores, incrementando, assim a velocidade da lixiviação. A agitação do sistema evita uma lixiviação lenta e incompleta (TREYBAL, 1985). Para a lixiviação do ouro, a água régia à temperatura ambiente reage lentamente com as ligas que contem ouro, mas, por volta dos 333K (60°C), é muito rápida. A reação produz óxidos de nitrogênio, os quais são incolores, mas tornam-se vermelho marrom ao reagir com oxigênio. A agitação ocasional favorece a reação, em especial, ao utilizar-se material fino. O processo preferido é a adição da água régia em duas ou três etapas separadas.

Para a lixiviação da sucata de jóias é utilizada a água régia, em uma combinação de HNO₃ e HCl em volumes de 1:3. A sucata de jóias é alimentada em um béquer para sua lixiviação. Utiliza-se de 3,5 a 5,0 litros (l) de solução de água régia por quilograma (kg) de sucata. Se a sucata for pó, a reação será rápida e pode ocorrer ebulição. Deste modo, deve-se adicionar o ácido com muito cuidado e lentamente. Se a sucata for de joalheria defeituosa, metal ou outros pedaços grandes, a reação será mais lenta e requererá um volume considerável de água régia. Aconselha-se muito cuidado na operação da lixiviação, uma vez que a reação é lenta no início, mas, depois de alguns minutos pode ser muito rápida.

No final, a reação é mais lenta devido à quantidade de lamas finas presentes no sistema que restringem o contato entre o ouro insolúvel e a água régia, por isso, a importância da agitação do sistema. As reações envolvidas no processo são (BARRIENTOS, 2003):

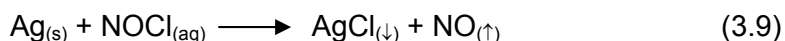
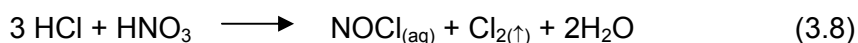


3.4.2.2 Tratamento do Filtrado

Após a lixiviação, a solução de água régia contém $[\text{AuCl}_4]^{-1}$, AgCl insolúvel e vários cloretos em solução indesejáveis. A solução deve ser esfriada para, em seguida, ser filtrada. A explicação para o emprego do esfriamento da solução é porque o AgCl, embora seja insolúvel em água, é levemente solúvel na presença de ácidos fortes e esta solubilidade diminui com a redução da temperatura da solução. O líquido filtrado é usualmente de cor verde pela presença de níquel e cobre. Caso só houvesse ouro, o licor seria amarelo.

De um modo geral, sugere-se a adição de H_2SO_4 antes de filtrar, já que a presença de chumbo ou estanho produz um material gelatinoso que é de difícil filtragem. O H_2SO_4 a ser adicionado deve ser diluído em 25% v/v e preparado em outro recipiente para posterior adição à filtragem. O ácido produz sulfato de chumbo de fácil filtragem. A presença de chumbo no ouro metálico possui uma influência deletéria, já que mais de 0,005% de chumbo produz um ouro frágil e quebradiço.

A prata na sucata de jóias forma um cloreto insolúvel obedecendo às seguintes reações (BARRIENTOS, 2003):



Recomenda-se o uso de duas folhas de papel de filtro durante a filtragem. A filtragem é efetuada com o auxílio de uma bomba a vácuo devido às emanações das reações de lixiviação. Embora o material filtrado seja, geralmente, limpo e claro, alguns sólidos passam através do primeiro filtrado, sendo necessário retornar os sedimentos para serem filtrados novamente.

Várias lavagens com água devem ser efetuadas. O líquido filtrado é, geralmente, de cor verde claro devido à presença do níquel e do cobre. No caso de apenas ouro estiver presente, o líquido terá cor amarela. Se a filtragem for lenta, a presença de chumbo é uma possibilidade e, neste caso, se o chumbo alcançar a etapa final da filtragem e permanecer associado ao ouro durante a fusão, o ouro resultante será

frágil e quebradiço. No caso do resíduo conter muitas impurezas (considerado “sujo”), recomenda-se a adição suplementar de H_2SO_4 no filtrado.

O precipitado branco obtido pode ser AgCl , PbSO_4 , ou ambos. O PbSO_4 se apresenta sob a forma de cristais brilhantes que misturados com AgCl são imperceptíveis. A solução filtrada é armazenada em um recipiente de plástico para as próximas etapas de eliminação do excesso do HNO_3 e precipitação do ouro.

3.4.2.3 Precipitação/Cementação do Ouro

A precipitação e a cementação consistem na formação de partículas sedimentáveis pela adição de substâncias químicas. Um dos objetivos destes processos é a eliminação das impurezas ou das partículas de produtos de interesse que se desejam recuperar (GEANKOPLIS, 1998).

Inicialmente, o excesso de água régia que se adicionou para garantir a completa lixiviação do ouro deve ser eliminado para que o ouro possa ser precipitado. O procedimento clássico para a eliminação do excesso de HNO_3 é a ebulição repetida com a adição de HCl e H_2SO_4 .

Na precipitação, o processo clássico para reduzir o $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ em solução ao ouro metálico consiste em adicionar sulfato ferroso (FeSO_4) à solução. Outras substâncias químicas também reduzem o $[\text{AuCl}_4]^{-1}$. Uma substância química potencialmente útil é a hidroquinona que não reduz o cloreto cúprico. Pode-se usar formaldeído, ácido oxálico, dióxido de enxofre gasoso e hidrazina, entre outros. Alguns requerem aquecimento, alguns são muito gasosos e tendem a evaporar, alguns produzem um precipitado tipo lama e requerem grandes filtros. O metabisulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) é um agente redutor eficiente, assim como também serve para eliminar o excesso de água régia. O seu emprego depende do uso de uma solução com uma concentração de 35-40% e de agitação intensa (LOEWEN, 1995).

A cementação é empregada na recuperação de elementos metálicos de diferente natureza como, por exemplo: ouro, prata, cobalto, cádmio, níquel e cobre. Além disso, a cementação é utilizada muitas vezes na depuração de soluções e suspensões. O

processo de cementação pode ser previsto em termos de potenciais de eletrodos. O metal com potencial de oxidação mais positivo irá passar para a solução e deslocar um metal com potencial menos positivo. O processo de cementação pode ser controlado pelo mecanismo de difusão, controlado quimicamente ou pode ainda haver alternância de um mecanismo para outro durante o processo. Isto depende de determinados fatores, tais como: natureza do agente de precipitação, taxa de precipitação metálica, que por sua vez, varia em função da temperatura, potencial de acidez (pH), agitação, etc. Quanto menos nobre é o metal agente de precipitação, mais baixo é o potencial de redução catódica dos íons e, de forma similar, maior é a taxa de formação de núcleos de cristais. Como resultado, o depósito é composto de grãos mais finos e a área de superfície específica é maior.

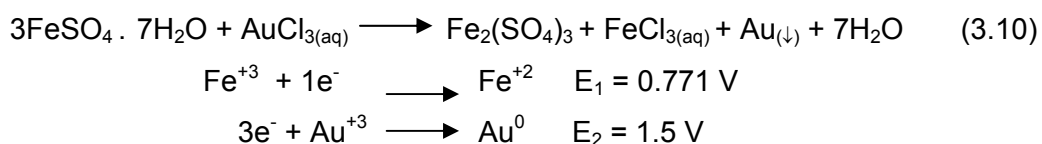
O aumento da temperatura contribui para o aumento da taxa de reação, tornando-a controlada por difusão. À baixa temperatura não há influência da agitação, mas ao se elevar a temperatura, observa-se que a taxa de reação se torna mais fortemente dependente da agitação do meio, o que caracteriza um típico processo controlado por difusão. Quanto ao pH, para a maior parte dos sistemas, um valor muito baixo pode causar o consumo excessivo do metal agente de precipitação. Ao invés, um valor demasiado elevado pode originar coprecipitação de sais como hidróxidos, fosfatos ou outros sais complexos contendo o metal agente de precipitação. Outro fenômeno importante é a tendência do metal cementado se redissolver quando houver um período muito longo de contato com a solução, uma espécie de reação reversa.

Na cementação, para a redução do $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ a ouro metálico é utilizado o zinco, alumínio ou ferro em pó.

3.4.2.3.1 Precipitação com Sulfato Ferroso

O principal motivo para o uso de FeSO_4 como agente precipitante é seu caráter redutor menos agressivo, permitindo que a platina (se estiver presente) fique em um estado facilmente reduzível para a sua posterior recuperação. O dióxido de enxôfre e os sulfitos tendem a reduzir a platina, posteriormente, como um complexo solúvel.

A solução de FeSO_4 para a precipitação do ouro é preparada pela dissolução de 453g de sal em 264,17ml de água destilada aquecida. Após a solubilização do FeSO_4 , se adiciona HCl para produzir uma solução com coloração verde clara. A precipitação do ouro pode ser constatada pela formação de uma “nuvem” de partículas na solução. O ponto final da precipitação é de difícil detecção. A solução será mais clara e notavelmente menos amarela e sua observação a olho nu será facilitada pela colocação de uma gota da solução sobre uma peça de cerâmica branca. Isto ocorre pela precipitação do $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ que é amarelo e os outros cloretos, que são verdes, permanecem em solução. A reação da precipitação do ouro com o FeSO_4 é (BARRIENTOS, 2003):



O ponto final da precipitação é determinado pela prova com cloreto de estanho. A prova se faz molhando um vidro ou uma varinha plástica com a solução e colocando uma ou duas gotas da solução prova do cloreto de estanho. Se tiver ouro presente, uma mudança rápida para uma cor mais escura será observada. Esta prova é muito sensível e identifica cerca de 1 a 2 partes por milhão (ppm).

3.4.2.3.2 Precipitação com Metabisulfito de Sódio

O ouro metálico é precipitado da solução pela adição de metabisulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ou também conhecido como bisulfito de sódio em pó. Embora, por cada grama de ouro precisa-se 1,89g de metabisulfito de sódio é melhor adicionar 1,5 vezes a mais. Um forte cheiro de enxofre (SO_2) indicará o final da reação e deverá adicionar-se mais reagente.

3.4.2.3.3 Cementação com Pó de Zinco

A precipitação, ou cementação de ouro com zinco foi introduzida comercialmente para o tratamento de soluções da lixiviação de cianeto em 1890, e tem sido

subseqüentemente aplicado na indústria. O processo, o qual é comumente conhecido como Merrill-Crowe, tem apresentado uma alta eficiência na recuperação do ouro de 99,5%. O processo é o seguinte:

1. Extrair o oxigênio dissolvido empregando uma coluna de desoxigenação (vácuo);
2. Adicionar o pó de zinco;
3. Por um processo redox, o zinco passa à solução oxidando-se, e o ouro que se encontra como cátion se reduz sobre a partícula de zinco (outros metais presentes na solução também serão reduzidos juntamente com o ouro);
4. Filtrar a solução para recuperar o ouro reduzido; e
5. Fundir.

Em soluções diluídas de ouro, a taxa de cementação aumenta com o incremento da concentração de ouro. A taxa de dissolução do zinco decresce com o incremento da concentração do íon de zinco. As altas concentrações de zinco podem formar o hidróxido de zinco insolúvel, o qual pode passivar a superfície do zinco reduzindo a taxa de cementação. Como a cementação com zinco é uma reação controlada por transporte de massa, esta se eleva com o aumento da área superficial (MARSDEN E HOUSE, 1992).

A cinética da reação aumenta com a temperatura, mas as elevadas temperaturas aumentam a taxa de dissolução do zinco e a geração de hidrogênio com a redução da eficiência. Sendo preciso a adição de chumbo (Pb^{+2}) para reduzir o consumo do zinco e aumentar a eficiência do processo. A presença de oxigênio dissolvido reduz a cinética de cementação, já que a redução do oxigênio compete com a redução do ouro. O efeito do pH é insignificante na taxa de 9-12 e o pH ótimo para soluções frias e diluídas encontra-se na taxa de 11,5 a 11,9. A cementação é lenta abaixo de pH 8, e em pH acima de 12 a taxa de cementação cai sensivelmente pela presença de hidrogênio em excesso. O zinco é inadequado para cementação de soluções ácidas já que é altamente solúvel em ácido e com isso envolve grandes quantidades de hidrogênio, resultando no alto consumo do metal. (MARSDEN E HOUSE, 1992).

O processo Merrill-Crowe é utilizado para tratar soluções a temperaturas próximas á temperatura ambiente, em taxas de 0 a 40°C, para concentrações de ouro de 0,5 a 10g/t. Para altas temperaturas (60–90°C) e alta concentração de ouro (50-200g/t),

podem-se obter altas eficiências de cementação e não é requerido da desoxigenação da solução, já que a altas temperaturas tem-se um consumo do oxigênio nas soluções com cianeto pela oxidação deste composto.

As principais vantagens do processo são a sua simplicidade, facilidade de controle, e permite a recuperação do ouro na sua forma metálica reutilizável. A principal desvantagem é a dissolução do metal redutor para a solução, sendo o efeito mais acentuado quando se trabalha com acidez elevada, pelo que o uso de um metal pouco tóxico, ou que já exista em solução, são aspectos fundamentais do processo.

3.4.2.4 Filtração e Lavagem

A solução é mantida em repouso durante a noite (overnight) para garantir que as partículas de menor tamanho também sejam sedimentadas no fundo do recipiente. Antes de fazer qualquer filtração é recomendável fazer outra prova com o cloreto de estanho para ter certeza de que não há mais ouro na solução.

Adiciona-se uma quantidade de HCl concentrado que cubra o precipitado de ouro e, em seguida, deve-se agitar, deixar repousar a solução e filtrar de novo. Depois de aproximadamente três repetições, se faz uma prova para determinar a presença do cloreto cuproso. A prova consiste em colocar um pouco de água num recipiente e fazer uma lavagem ácida a qual é posteriormente misturada à água. A remoção do cloreto cuproso pode ser identificada pela coloração da água que permanecerá clara. Do contrário, o ácido diluirá o cloreto cuproso provocando o aparecimento de uma solução com aparência leitosa. No caso da solução ficar com a aparência leitosa, devem-se fazer mais lavagens ácidas e repetir a prova com água até que a solução permaneça clara.

Em seguida, devem-se fazer três lavagens com água para eliminar o ácido e efetuar duas ou três lavagens com hidróxido de amônio concentrado (NH_4OH). Este é um material corrosivo e se deve trabalhar numa capela. Finalmente, se fazem duas ou três lavagens com água.

3.4.2.5 Fundição do Ouro

Fornos a gás ou elétrico, usados normalmente na fundição do ouro, podem ser utilizados para fundir o ouro precipitado. Os cadinhos de material refratário a serem empregados devem estar limpos e usados unicamente para a fundição do ouro puro.

Para a fundição, deixa-se o ouro precipitado no papel de filtro proveniente do processo de filtragem, o qual se queimará e o ouro se aderirá ao cadinho. Normalmente o material fundirá lentamente porque a chama do forno na temperatura de fundição do ouro não tem oxigênio em excesso. Isto pode ser acelerado pela redução do gás o qual incrementa o oxigênio na chama, ou pela adição de nitrato de sódio. Às vezes, é aconselhável utilizar bórax e uma mistura de ácido bórico com bórax para evitar a oxidação do metal. O ouro e a escória eventualmente formada se vertem juntos, sendo que a escória se separa facilmente do ouro por esfriamento. Uma lavagem posterior com H_2SO_4 ou HNO_3 diluído permite eliminar a escória aderida ao ouro puro.

3.5 MÉTODOS DE REFINO DA PRATA

A prata pode ser recuperada como um subproduto do refino da sucata de jóias, já que a prata forma parte da liga destes resíduos. No método de quarteamento usa-se HNO_3 para dissolver a prata, cobre e alguns outros metais indesejáveis. O ouro, que não é solúvel em HNO_3 , permanece como sedimento e é separado posteriormente por filtragem.

A solução clara, que contém a prata e metais indesejáveis, é misturada com salmoura (125g $NaCl/500ml H_2O$) com a qual se forma $AgCl$ insolúvel, deixando os metais indesejáveis dissolvidos na solução. O $AgCl$ é convertido, posteriormente, à prata metálica. A prata é um metal muito reativo e a sua redução à forma metálica pode ser efetuada empregando diversos métodos (LOEWEN, 1995):

- Refino eletrolítico (célula de Thum);
- Redução de nitrato de prata ($AgNO_3$) com soda cáustica e formaldeído;
- Redução do $AgCl$ fundido com cinza de carbonato de sódio anídrico (Na_2CO_3);
- Redução do $AgCl$ sólido com cinza de sosa a $500^\circ C$ (Método de Kunda);

- Redução do AgCl com borohidrato de sódio;
- Cementação do AgCl;
- Redução com hidrosulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$);
- Precipitação com dextrose ou glicose D (açúcar).

3.5.1 Escolha do Método de Refino

A célula eletrolítica usual de refino não é apropriada para um processo de bancada, especialmente em pequena escala. O processo clássico de redução do AgCl com fogo e cinzas de soda não é rentável já que se obtém perdas na escória e nos gases. O uso de formaldeído e soda cáustica para obter prata a partir do AgNO_3 , tem o inconveniente de que o formaldeído possui odor desagradável e é cancerígeno.

No trabalho de LOEWEN (1995), foram utilizados diversos métodos para a redução da prata. O método Kunda não foi devidamente avaliado por falta do equipamento adequado. Além disso, não conseguiu refinar a prata pelo método de redução com formaldeído e soda cáustica, pelas dificuldades que apresenta a manipulação destes reagentes. Por isso, o autor decidiu utilizar unicamente o método de precipitação com dextrose já que é um método que tem a vantagem do uso de equipamento simples e reagentes comuns. Os experimentos realizados com o emprego deste método apresentaram resultados satisfatórios que recomendaram seu uso.

O método de redução com dextrose pode ser usado em lotes individuais e permite purificar os resíduos de prata com baixo teor. A desvantagem do método é a necessidade de lavar o material diversas vezes. Além disso, algumas considerações de segurança são necessárias. A dissolução da prata em HNO_3 produz gases que exigem o uso de uma capela. O uso de salmoura e dextrose não apresenta perigo. A redução à prata metálica é rápida. A reação é exotérmica e é preciso ter cuidado para que não exista uma forte ebulição. Um sistema fácil de lavagens sucessivas permite obter até 99,99% de pureza da prata metálica (LOEWEN, 1995). Para um processo em pequena escala tendo a recuperação da prata como um subproduto do refino do ouro pode ser considerado satisfatório, mas não é aconselhado para um processo em grande escala de refino da prata.

Uma redução mais direta da prata pode ser efetuada com hidrazina e é requerido o uso de uma capela devido aos gases que produz. Os resíduos do processo com hidrazina podem ser destruídos depois que a prata for precipitada e filtrada. Na Tabela III.5 se apresenta um resumo dos diversos métodos para refino da prata, assim com as vantagens, desvantagens e limitações de cada um deles.

Tabela III.5: Tabela resumo dos métodos de refino da prata de jóias

Método	Tipo	Escala	Vantagens	Desvantagens	Limitações
Célula de Thum	Eletrolítico	Grande	Recuperação de prata de alta pureza	Método demorado	-
Redução com soda cáustica e formaldeído	Hidrometalúrgico	Pequena e média		Reagente cancerígeno	Dificuldade na manipulação dos reagentes
Redução com cinza de carbonato de sódio anidro	Pirometalúrgico	Pequena e média	Procedimento simples	Perdas na escória e nas emanações gasosas	Repetição do procedimento para recuperar prata pura
Método de Kunda	Hidrometalúrgico	Pequena e média	Procedimento simples	Requer equipamento especial	Não tem sido avaliado amplamente
Redução com Borohidrato de Sódio	Hidrometalúrgico	Pequena e média	-	-	-
Cementação	Hidrometalúrgico	Pequena e média	Procedimento simples	-	-
Redução com Hidrosulfito de Sódio	Hidrometalúrgico	Pequena e média	-	-	-
Precipitação com Dextrose	Hidrometalúrgico	Pequena e média	Uso de equipamento simples e reagentes comuns	Necessidade de várias lavagens	Filtragem de solução viscosa

3.5.2 Método com Dextrose

A prata estará em solução na forma de AgNO_3 se a sucata de jóias for pré-tratada pelo método de quarteamento com HNO_3 ou como um precipitado branco de AgCl proveniente do método com água régia. Ao licor que contem AgNO_3 adiciona-se salmoura para formar o precipitado de AgCl . O precipitado de AgCl posteriormente é reduzido à prata metálica com dextrose e soda cáustica.

A dextrose também pode ser conhecida como glicose D, açúcar de uva, açúcar de milho, etc. A adição de soda cáustica produz uma reação exotérmica que acelera a

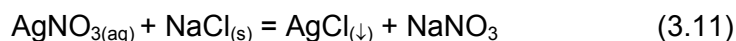
reação posterior com a dextrose. BARRIENTOS (2003) apresentou a seguinte rota para o método de redução da prata com dextrose:

1. Diluir os resíduos de prata em uma solução de HNO_3 diluído. A maioria das moedas de prata e todo o *sterling* se dissolverão completamente. Se houver ouro presente, permanecerá no sedimento como resíduo sólido;

2. Filtrar a solução;

3. Preparar uma solução de salmoura;

4. Misturar a salmoura com o licor que contém o AgNO_3 , havendo a formação de um precipitado branco de AgCl . Deixar a solução em repouso. A reação química é;



5. Decantar a solução verde (devido ao cobre) que contém as impurezas por meio de um sifão;

6. Adicionar água destilada quente acidificada com HNO_3 e submeter à agitação. Deixar a solução em repouso;

7. Repetir os passos 5 e 6 até que a água de lavagem esteja clara;

8. Depois da última lavagem (geralmente depois de 12 a 15 lavagens), o AgCl é misturado com a dextrose e com uma pequena quantidade de água destilada. Outras formas de açúcar também podem ser utilizadas;

9. Adicionar as escamas de soda cáustica com cuidado. A reação produz calor e o AgCl se reduz para prata metálica. Deixar a solução repousar durante a noite para ter certeza de que a reação cessou;

10. Fazer uma lavagem com água destilada acidificada e, depois, uma lavagem com uma solução 10% de H_2SO_4 . Posteriormente, fazer 7 ou 8 lavagens com água destilada;

11. Adicionar uma pequena quantidade de hidróxido de amônio na água das lavagens e, se a solução se tornar de cor azul, efetuar mais lavagens com água acidificada. Realizar mais 3 ou 4 lavagens com água destilada;

12. Eliminar o excesso de água, filtrar, secar o filtrado e fundir.

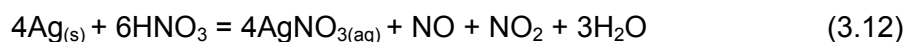
As principais etapas do processo de extração da prata são:

- Lixiviação;
- Formação do AgCl;
- Tratamento do Filtrado;
- Precipitação da Prata;
- Filtração e Lavagem; e
- Fundição da Prata.

3.5.2.1 Lixiviação

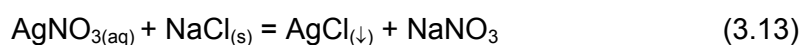
Os resíduos de prata na forma de arames, folhas, moedas ou outras peças pequenas podem ser dissolvidos rapidamente em HNO₃ diluído. O ácido concentrado é diluído normalmente com três partes de água para reduzir a formação de gases e manter uma faixa razoável de dissolução. Quando a prata está ligada ao ouro, o ouro não será dissolvido pelo HNO₃ e permanecerá na forma de resíduo sólido e a prata ficará em solução sob a forma de AgNO₃. Se o ouro estiver presente em quantidades maiores a 25%, este protegerá a prata e pode evitar a reação com o HNO₃. A presença de cobre ou outros metais conferirá à solução uma cor azul-verde.

De acordo com LOWEN (1995), a reação da lixiviação da prata é:



3.5.2.2 Formação do AgCl

A salmoura é formada pela adição de 200 – 250g de NaCl num litro de água. Esta salmoura é adicionada na solução de AgNO₃ com agitação constante. Rapidamente se observará a formação de um precipitado branco, que é o AgCl insolúvel. A reação é:



A quantidade de salmoura a ser adicionada é determinada empiricamente, mas um pequeno excesso não é prejudicial. A reação cessará quando não houver mais a formação de precipitado.

3.5.2.3 Tratamento do Filtrado

O cobre e os outros metais em solução são separados do AgCl pela lavagem repetida com água ou água quente acidificada com HNO₃. As lavagens são repetidas 12 vezes, aproximadamente, ou até que a água de lavagem esteja clara.

Logo que a água de lavagem estiver clara, coloca-se uma alíquota do líquido em um vidro e se adiciona a solução de NH₄OH. O cobre ao reagir com amônia torna a solução azul e isto indica que mais lavagens com água são necessárias.

3.5.2.4 Precipitação da Prata

Quando a prova com NH₄OH mostrar que a solução com AgCl não tem mais cobre, adicionar uma quantidade de água no béquer que cubra o precipitado, e em seguida adicionar a soda cáustica e a dextrose. Quando o teor de prata na sucata é conhecido são facilmente estimadas as quantidades de soda e dextrose a serem adicionadas (LOEWEN, 1995), conforme é mostrado a seguir:

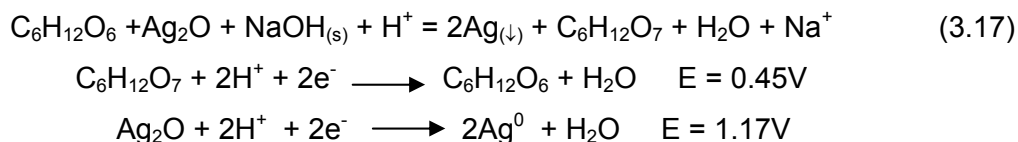
$$\text{Teor de prata pura na sucata} \times 0,33 = \text{gramas de dextrose} \quad (3.14)$$

$$\text{Teor de prata pura na sucata} \times 0,56 = \text{gramas de soda cáustica} \quad (3.15)$$

A dextrose é um material inofensivo (comestível) e pouco cuidado é requerido na sua manipulação; no entanto, a soda cáustica deve ser manipulada com cuidado. A adição de soda cáustica converte o AgCl em óxido de prata (Ag₂O) e provoca uma mudança de cor. A posterior adição de dextrose ao Ag₂O aquecido reduzirá o óxido à prata metálica. Quando a soda cáustica é adicionada, o calor da solução é suficiente para a reação ocorrer e acelera a próxima reação com a dextrose. A temperatura se eleva e excede o ponto de ebulição da água (100°C). A primeira reação química é (BARRIENTOS, 2003):



O óxido de prata é, posteriormente, reduzido à prata metálica com a dextrose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$):



Após a adição de dextrose deve-se deixar a solução repousar durante a noite (aproximadamente doze horas) para ter certeza de que a reação cessou.

3.5.2.5 Filtração e Lavagem

A solução neste ponto é bastante escura e requer de 12 a 15 lavagens com agitação vigorosa. As primeiras 5 a 7 lavagens são feitas com água destilada, posteriormente se realizam 3 a 6 lavagens de água acidificada com H_2SO_4 as quais ajudam a dissolver qualquer traço de metais base remanescentes.

Depois de 11 lavagens, ou até que a água de lavagem seja clara, deve-se coletar uma alíquota da água de lavagem e adicionar amônia. A coloração da solução indicará a presença de cobre e, em caso afirmativo, mais lavagens ácidas são necessárias para remover o cobre. Posteriormente, o precipitado é filtrado. A alta pureza da prata dependerá muito do cuidado e da quantidade de lavagens ácidas realizadas.

3.5.2.6 Fundição da Prata

Para a fundição, deixa-se a prata precipitada no papel de filtro proveniente do processo de filtração, o qual se queimará e a prata se aderirá ao cadinho. A prata fundida absorverá grandes volumes de oxigênio do ar. Quando é esfriado, o oxigênio sairá formando pequenos poros com a perda de prata. Para prevenir esta perda, um pouco de carvão vegetal ou grafite pode ser adicionado ao forno.

3.5.3 Método com Carbonato de Sódio Anidro (Método Kunda)

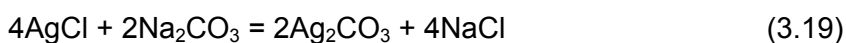
A redução do AgCl a prata metálica pela fundição com carbonato de sódio é um processo clássico. Às vezes não é empregado porque a ebulição é violenta e tende a formar gases, e uma quantidade apreciável de prata é perdida nos gases (LOWEN, 1995).

O precipitado de AgCl proveniente do método com água régia é lavado com água destilada e em seguida, é seco. O precipitado seco é pesado e agrega-se o dobro do seu peso com Na₂CO₃. A quantidade de Na₂CO₃ empregada é calculada pela equação:

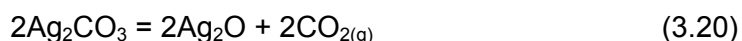
$$\text{Peso em gramas de AgCl seco} \times 0,5 = \text{gramas de Na}_2\text{CO}_3 \quad (3.18)$$

A quantidade teórica é 0,37 e o valor de 0,5 já tem um excesso aproximado de 35%. Cinco moles de bórax (Na₂B₄O₇·10H₂O) numa relação igual ao Na₂CO₃ é também necessária. O AgCl, o Na₂CO₃ e o bórax são misturados. Esta mistura é fundida num cadinho preenchido até a sua metade. O mais importante nesta metodologia é o controle da temperatura. A redução do AgCl com Na₂CO₃ requer uma temperatura de 500°C (773K) e ocorre rapidamente em temperaturas próximas ao ponto de fusão da prata.

A primeira reação é química. O AgCl e o Na₂CO₃ formam carbonato de prata e sal (LOWEN, 2005):



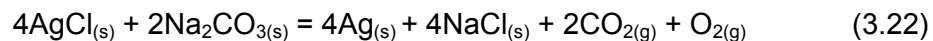
A segunda reação é a decomposição térmica do carbonato de prata a óxido de prata e dióxido de carbono.



A decomposição térmica final do óxido de prata promove a formação de prata metálica e oxigênio.



Se estas reações fossem somadas algebricamente a reação geral seria:



Uma temperatura elevada é requerida para que estas reações ocorram. A reação inicia próximo dos 400°C (673 K) e é completada aos 500°C (773K), portanto, abaixo do ponto de fusão da prata. As temperaturas de decomposição do carbonato de prata e óxido de prata são de 225°C (498K) e 340°C (613K) respectivamente. A temperatura de fusão do AgCl é 1550°C (1823K) (LOWEN, 2005).

4 METODOLOGIA

Para a realização da parte experimental desta dissertação de mestrado, amostras de sucata de jóias foram submetidas a uma rota hidrometalúrgica. A rota avaliada consistiu em uma lixiviação preliminar com ácido nítrico (HNO_3), seguida de uma lixiviação com água régia (mistura de HCl e HNO_3 numa relação 3:1, respectivamente) do resíduo sólido da etapa anterior. Os licores de lixiviação assim obtidos foram tratados para recuperar o ouro e a prata.

As etapas de lixiviação foram executadas com base em um planejamento estatístico de experimentos tecnológicos pelo método fatorial completo (BOX *et al.*, 1988), replicado e a dois níveis experimentais, avaliando-se alguns parâmetros típicos de lixiviação considerados mais importantes. A otimização dos resultados experimentais pelo método estatístico do passo ascendente (DUCKWORTH, 1960) teve por objetivo determinar as condições experimentais ótimas para a máxima recuperação de ouro e prata, e que possam ser empregadas por joalheiros em suas bancadas de oficina. As etapas gerais do procedimento experimental empregado são apresentadas no fluxograma genérico da Figura 4-1.

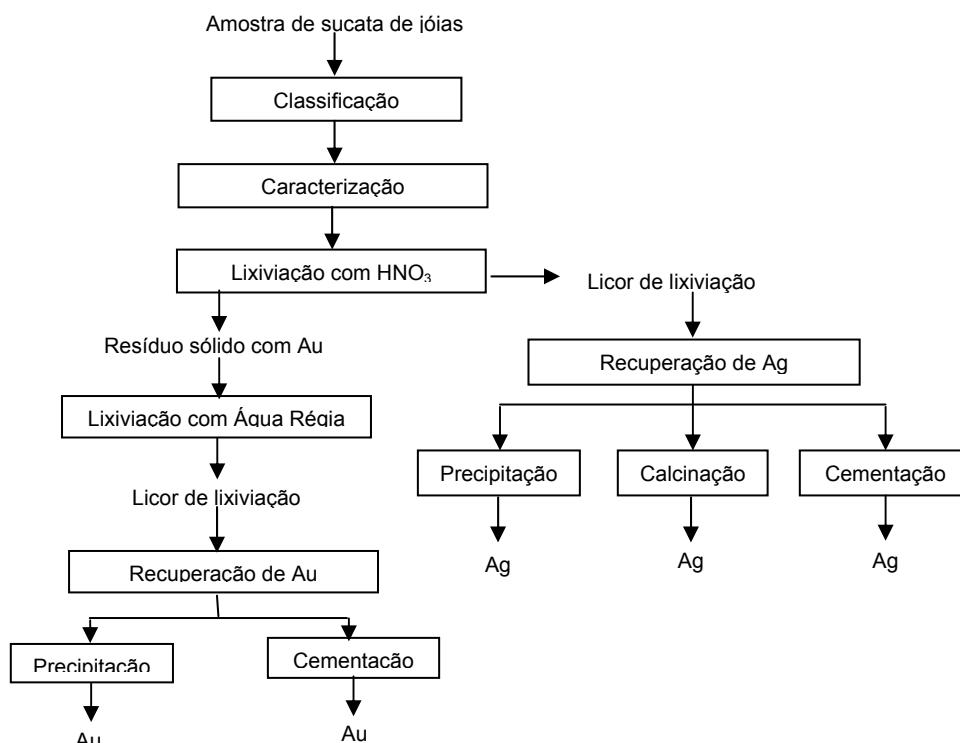


Figura 4-1: Fluxograma genérico do procedimento experimental empregado

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Amostras

As amostras empregadas nos experimentos foram obtidas pela compra de jóias usadas e defeituosas de ouro italiano⁷ de 10K, conhecidas pelos joalheiros como sucata. A sucata foi composta por correntes, pulseiras, brincos, pingentes e anéis em ouro amarelo e ouro tri-cor⁸. A Figura 4-2 mostra uma fotografia ilustrativa da sucata de jóias empregada nos experimentos.



Figura 4-2: Foto da amostra de sucata de jóias empregada nos experimentos

⁷ O ouro pode ter diferentes características dependendo de sua procedência. O ouro italiano é conhecido mundialmente por sua boa qualidade e porque, normalmente, ele possui três tonalidades.

⁸ Ouro Tri-cor: Ouro de três cores ou tonalidades; amarelo, branco e vermelho. A cor depende do teor do metal empregado na liga. Com a cor vermelha, a jóia tem mais cobre e com o branco, a jóia tem mais prata e paládio.

4.1.2 Reagentes Químicos

Os reagentes químicos empregados na parte experimental deste trabalho foram:

- Água destilada
- Ácido Nítrico 65% Pureza Analítica (PA)
Fórmula química: HNO_3
Fabricante: F. Maia Indústria e Comércio Ltda.
- Ácido Clorídrico 37% PA
Fórmula química: HCl
Fabricante: F. Maia Indústria e Comércio Ltda.
- Ácido Sulfúrico 95-98% PA
Fórmula química: H_2SO_4
Fabricante: F. Maia Indústria e Comércio Ltda.
- Hidróxido de Amônio PA- American Chemical Society (ACS)
Fórmula química: NH_4OH
Fabricante: F. Maia Indústria e Comércio Ltda.
- Zinco em Pó Puro
Fórmula química: Zn
Fabricante: J.T. Baker
- Sulfato Ferroso PA
Fórmula química: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Fabricante: F. Maia Indústria e Comércio Ltda.
- Cloreto de Sódio 99,5% PA
Fórmula química: NaCl
Fabricante: Fluka Chemika
- Carbonato de Sódio PA
Fórmula química: Na_2CO_3
Fabricante: F. Maia Indústria e Comércio Ltda.
- Tetraborato de Sódio PA -ACS
Fórmula química: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Fabricante: Labsynth Productos para Laboratório Ltda.

4.2 MÉTODOS

As etapas gerais do procedimento experimental empregado foram:

- Classificação das amostras;
- Caracterização das amostras;
- Lixiviação com ácido nítrico;
- Lixiviação com água régia;
- Recuperação da prata; e
- Recuperação do ouro.

4.2.1 Classificação das Amostras

4.2.1.1 Procedimentos

Inicialmente, as amostras de sucata de jóias foram colocadas imersas em água destilada a 100°C por três horas com detergente para limpá-las. A água foi trocada, repetindo-se o procedimento duas vezes. Cada peça foi seca e pesada na balança analítica (marca Marte, modelo AL500).

Posteriormente, cada peça de sucata foi fotografada e foi construída uma listagem com a respectiva descrição. As amostras de sucata foram classificadas segundo a listagem, separando-se inicialmente, em seis grupos: correntes, pulseiras, anéis, pingentes, brincos e outros. Este último grupo foi formado por aquelas peças que não integraram os demais grupos. Em seguida, as peças de cada grupo foram separadas segundo características similares de tamanho, tipo e cor; formando-se 17 subgrupos. A Figura 4-3 mostra a fotografia dos 17 subgrupos formados. A Tabela IV.1 mostra a listagem com a descrição e a classificação dos subgrupos. Uma descrição dos equipamentos e ferramentas empregadas nesta etapa do trabalho é apresentada a seguir.



Subgrupo CAG



Subgrupo CAM



Subgrupo CAP



Subgrupo CTG



Subgrupo CTM



Subgrupo CTP



Subgrupo PAG



Subgrupo PAM



Subgrupo PTG



Subgrupo PTM



Subgrupo BAG



Subgrupo BAM



Subgrupo BAP



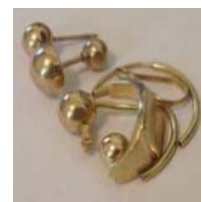
Subgrupo BTV



Subgrupo AAV



Subgrupo PAV



Subgrupo OAV

Figura 4-3: Fotografias dos subgrupos de sucata de jóias

Tabela IV.1: Listagem das peças das amostras de sucata de jóias

Grupo	Subgrupo	Peso	Descrição		
Correntes	Correntes amarelas grandes (CAG)	8, 251g	Corrente gucci amarela grande, 54cm (8, 251g)		
	Correntes amarelas medianas (CAM)	5, 237g	Corrente gucci amarela mediana, 68cm (5, 237g)		
	Correntes amarelas pequenas (CAP)	1,346g	Corrente elos amarela pequena, 22,5cm (0,439g) Corrente figaro amarela pequena, 18,5cm (0,305g)	Corrente figaro amarela pequena, 8cm (0,155g) Corrente plana amarela, 9,8cm (0,233g)	Corrente figaro amarela pequena, 13,5cm (0,211)
	Correntes tri-cor grandes (CTG)	10,169g	Corrente gucci tri-cor grande, 48,4cm (7,652g)	Corrente gucci tri-cor grande, 17,5cm (1,325g)	Corrente gucci tri-cor grande, 16,5cm (1,192g)
	Correntes tri-cor medianas (CTM)	7,077g	Corrente gucci tri-cor mediana, 4,8 cm (0,176g) Corrente gucci tri-cor mediana, 7cm (0,609g) Corrente gucci tri-cor mediana, 17,5cm (0,588g)	Corrente gucci tri-cor mediana, 22,4cm (0,902g) Corrente gucci tri-cor mediana, 31,6cm (0,721g) Corrente gucci tri-cor mediana, 52cm (1,589g)	Corrente gucci tri-cor mediana, 20,6cm (0,732g) Corrente gucci tri-cor mediana, 19,9cm (0,707g) Corrente gucci tri-cor mediana, 39,3cm (1,050g)
Pulseiras	Correntes tri-cor pequenas (CTP)	2,054g	Corrente branca lisa, 5 cm (0,398g)		
	Pulseiras amarelas grandes (PAG)	11,250g	Pulseira amarela grande corações, 18,6cm (9,237g)		
	Pulseiras amarelas medianas (PAM)	2,342g	Pulseira elos amarela mediana, 16,3cm (1,235g)		
	Pulseiras tri-cor grandes (PTG)	13,226g	Pulseira triângulos tri-cor grande, 18,7cm (3,748g)		
	Pulseiras tri-cor medianas (PTM)	5,274g	Pulseira gucci com placa tri-cor mediana, 9cm (0,774g)		
Brincos	Brincos amarelos grandes (BAG)	3,692g	Brinco argola perfurado amarelo grande (1,412g)		
	Brincos amarelos medianos (BAM)	6,540g	Brinco argola liso com faceta amarelo mediano (0,727g) Brinco argola com desenho amarelo mediano (0,514g) Brinco argola com desenho amarelo mediano (0,487g)	Brinco argola tubo liso amarelo mediano (1,076g) Brinco argola perfurado amarelo mediano (0,895g) Brinco argola flor amarelo mediano (1,027g)	Brinco argola tubo liso amarelo mediano (0,696g) Brinco argola perfurado amarelo mediano (0,922g) Brinco argola amarela mediana (0,199g)
	Brincos amarelos pequenos (BAP)	2,490g	Brinco argola osso amarelo pequeno (0,450g) Brinco argola lisa amarelo pequeno (0,484g)	Brinco argola oval facetada amarelo pequeno (0,289g) Brinco argola tubo amarelo pequeno (0,460g)	Brinco argola com estrelas amarelo pequeno (0,453g) Brinco argola facetada amarelo pequeno (0,355g)
	Brincos tri-cor vários (BTV)	2,634g	Brinco argola tri-cor ondulado grande (1,289g)		
	Anéis	Anéis amarelos vários (AAV)	10,603g	Anel coração LOVE amarelo (1,398g) Anel marquesa amarelo (1,147g) Anel elefantes amarelo (1,368g)	Anel flor amarelo (0,993g) Anel I Love You amarelo (2,557g) Anel com dois corações amarelo (0,927g)
Pingentes	Pingentes amarelos vários (PAV)	6,654g	Pingente elefante amarelo rodinado (1,145g) Pingente Sol e Lua amarelo (1,502g) Pingente Sol amarelo (1,361g)	Pingente letra N amarelo (0,317g) Pingente elefante amarelo (0,506g) Pingente chave amarela (0,287g)	Pingente coração e flecha amarelo (1,003g) Pingente ancora amarela (0,538g)
Outros	Outros amarelos vários (OAV)	1,682g	Bolinha amarela (0,062g) Pedaco anel amarelo (0,861g) Pedaco argola amarelo (0,097g)	Brinco cabochão amarelo (0,186g) Brinco bolinha e corrente amarelo (0,241g) Brinco bolinha amarelo (0,085g)	Pedaco argola amarelo (0,087g) Argola de pingente amarelo (0,065g)

4.2.1.2 Equipamentos e Ferramentas

Para a classificação das amostras foram empregados os seguintes equipamentos e ferramentas:

- Detergente Limpol neutro, fabricado por Bombril, S.A.;
- Placa aquecedora: PMC Industries, Inc., modelo 525P, N° serie 0877C;
- Béquer de vidro borossilicato com capacidade nominal de 1000ml;
- Balança Analítica: marca Marte Ltda, modelo AL500, N° série 227022, fabricada no Brasil;
- Câmara fotográfica digital: marca Sony Cybershot de 7,2 mega pixels, modelo DSC-P150, fabricada no Japão.

4.2.2 Caracterização das Amostras

Antes de fazer uma caracterização das amostras, as peças mais representativas de cada subgrupo foram inicialmente analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (marca Jeol, modelo 6360 LV), para identificar os metais presentes e seu respectivo teor na liga.

Microsonda Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Espectrômetro de Raios-X Dispersivo em Energia (EDS)

A análise microscópica eletrônica de varredura de materiais é realizada pelo microscópio de varredura de feixe de elétrons (MEV) que é um instrumento para análise morfológica de amostras. O MEV possui dois tipos de detectores: o de elétrons secundários e retro-espalhados. Os elétrons secundários provêm de um volume relativamente pequeno da amostra (< 10nm) e possui energia relativamente baixa (<100eV). Eles são gerados em menor volume e geram imagem de excelente resolução (100.000 a 300.000 vezes). Os elétrons retro-espalhados provêm de um volume mediano da amostra (≈100nm), possuem energia relativamente alta, de 20 a 25keV, e geram imagens de resolução mediana com resolução de até 5.000 vezes.

O microanalisador EDS é um instrumento que pesquisa e analisa todos os elementos ao mesmo tempo com o auxílio da computação. Presta-se às análises qualitativas e semiquantitativas, que podem ter um resultado com base estatística. As análises são rápidas e adequadas a estudos exploratórios de amostras pouco conhecidas ou até mesmo com conteúdo desconhecido. O microanalisador EDS pode ser considerado um acessório do MEV e este conserva as melhores condições para a geração de imagens. A Figura 4-4 mostra o equipamento MEV (marca Jeol, modelo 6360 LV) utilizado nesta dissertação de mestrado.



Figura 4-4: Fotografia do equipamento de MEV com EDS acoplado

Para se obter uma média dos teores dos metais presentes em cada subgrupo foram microanalisados vários pontos e calculou-se a média dos resultados obtidos. Tomando-se como referência o teor de prata (10%)⁹, já que este pode influenciar na porcentagem de lixiviação da sucata, agruparam-se em dois grandes grupos. O grupo A com teor de prata acima de 10% e o grupo B com teor de prata abaixo de 10%.

Com esta primeira análise já foi possível fazer uma caracterização física e química mais detalhada, permitindo a avaliação dos metais predominantes e a forma como aparecem em cada amostra da sucata de jóias. A obtenção de todos esses dados auxiliou na identificação e seleção da rota hidrometalúrgica para a sucata de jóias. Os métodos empregados são apresentados a seguir:

⁹ Segundo Corti (2002), um teor acima de 10% de prata forma uma camada de AgCl sobre a sucata impedindo que a água régia solubilize a amostra.

4.2.2.1 Caracterização Física

Para ter uma amostra representativa dos grupos A (teor acima de 10%) e B (teor abaixo de 10%) foram separadas 20 peças, obtendo-se peças de todos os subgrupos. De cada uma das 20 peças, cortaram-se limalhas entre 1mm e 2mm de comprimento com um alicate de aço inox para evitar-se a contaminação com outros metais.



Figura 4-5: Fotografias das limalhas de amostra empregadas na parte experimental

4.2.2.1.1 Métodos

As limalhas de ambas as amostras foram analisadas pelos métodos de Difração de Raios-X (DRX) (marca Philips, modelo PW1710), Fluorescência de Raios-X (FRX) (marca Philips, modelo PW-2400) e pelo método de MEV para conhecer os metais e teores presentes na amostra. Para a DRX e FRX foi realizada uma leitura de cada amostra, enquanto que no caso do MEV foram realizadas três leituras para fornecer uma análise pontual da amostra. Na Figura 4-6 apresentam-se fotografias da amostra preparada no “porta-amostra” para ser analisado pelos métodos FRX e MEV, respectivamente. O método MEV foi descrito anteriormente e a descrição dos métodos de FRX e DRX é apresentada a seguir:



análise por FRX

análise por MEV

Figura 4-6: Fotografias de amostras em suportes dos equipamentos para caracterização pelos métodos de FRX e MEV

Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X constitui um método de análise química semiquantitativa e não-destrutiva que se baseia no princípio de que todos os elementos químicos emitem radiação específica quando submetidos à excitação adequada. Os elementos que compõem a amostra são excitados por uma fonte primária de radiação e passam a emitir uma radiação com comprimentos de onda característicos de cada elemento (raios-X fluorescentes) que são identificados pelo cristal analisador adequado. Este método é capaz de identificar elementos com teores nas faixas de partes por milhão (ppm) até partes por bilhão (ppb) nas amostras. O elemento é identificado ao satisfazer a equação (4.1) de Bragg:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \text{Sen}\theta \quad (4.1)$$

onde:

n : ordem de difração (representado por um nº inteiro, no método do pó, $n = 1$);

λ : comprimento de onda da radiação;

d : distância interplanar;

θ : complemento do ângulo de incidência.

A fotografia na Figura 4-7 mostra o equipamento de FRX utilizado para a caracterização das amostras e produtos dos experimentos da parte experimental desta dissertação de mestrado.



Figura 4-7: Fotografia do equipamento de FRX

Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é um método analítico que é aplicado para a identificação das fases mineralógicas de substâncias cristalinas. A carência de periodicidade nos arranjos cristalinos de substâncias amorfas dificulta a sua identificação. A análise dá-se pela incidência de feixes de raios-X sobre a amostra, onde o feixe de raios-X difratado pela amostra incide sobre um detector que identifica os planos cristalográficos. Para tal, o equipamento deve obedecer à geometria parafocal de Bragg-Bretano. Nestas condições, a fonte de feixes de raios-X é fixa e o detector deve girar de um ângulo 2θ , enquanto a amostra gira de um ângulo θ . A fotografia na Figura 4-8 mostra o equipamento de DRX utilizado nesta dissertação de mestrado.



Figura 4-8: Fotografia do equipamento de DRX

4.2.2.1.2 Equipamentos e Ferramentas

Para a caracterização física das amostras foram empregados os seguintes equipamentos e ferramentas:

- Alicates de corte diagonal marca Crossman;
- Difratorômetro de raios-X (DRX): marca Philips, modelo PW1710, com a utilização de radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, fabricado na Holanda;
- Espectrômetro de Fluorescência de raios-X (FRX): marca Philips, modelo PW-2400 de pastilhas prensadas, fabricado na Holanda; e
- Microsonda eletrônica de varredura (MEV): marca Jeol, modelo 6360 LV, fabricado em Tóquio-Japão; com espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS) acoplado marca Thermo Noran, modelo Quest.

4.2.2.2 Caracterização Química

A determinação dos teores metálicos presentes nas amostras de sucatas de jóias foi realizada a partir de uma lixiviação efetuada em duas etapas. Os licores de lixiviação assim obtidos foram caracterizados quimicamente por espectrometria de absorção atômica (AA).

4.2.2.2.1 Métodos

As amostras sob a forma de limalhas foram lixiviadas com HNO_3 concentrado e o resíduo sólido remanescente foi lixiviado posteriormente com água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ em uma relação 3:1). O produto da lixiviação com água régia foi unicamente o licor (não houve resíduo sólido da lixiviação).

Amostras dos licores das lixiviações com HNO_3 e água régia foram analisadas para a determinação quantitativa dos teores dos metais que foram identificados na caracterização física. As condições experimentais empregadas nas lixiviações com HNO_3 e água régia são apresentadas na Tabela IV.2 e o fluxograma descritivo da metodologia utilizada é mostrado na Figura 4-9.

Tabela IV.2: Condições empregadas na lixiviação de duas etapas efetuada para a caracterização das amostras

Método	Amostra	Volume	Temperatura	Tempo	Agitação
HNO ₃	0,500g	40ml	60°C	120 min	Constante
Água Régia	Au sólido	60ml	60°C	60 min	Constante

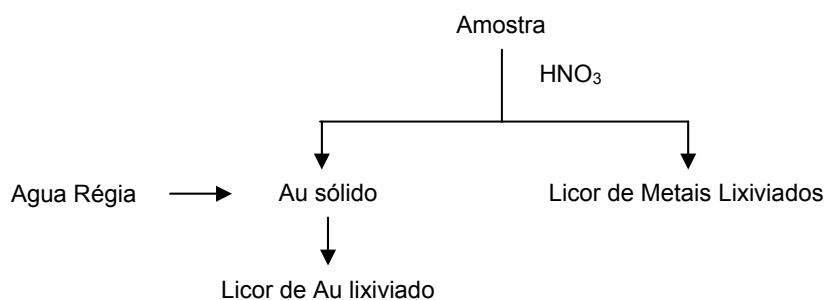


Figura 4-9: Fluxograma descritivo da lixiviação efetuada em duas etapas

Uma breve descrição do método de espectrometria de absorção atômica é apresentada a seguir.

A espectrometria de absorção atômica é um método de análise química usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. O método consiste em determinar a presença e concentração de um determinado metal em uma solução aquosa qualquer. O método usa como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons que, ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma chama de gás acetileno a 3.000°C, devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem. A energia devolvida na forma de um fóton de luz, por sua vez, absorve a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica do elemento químico em questão. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência, isso porque eles absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico do qual fazem parte.

Uma fotografia do equipamento de AA empregado na análise química das amostras dos experimentos desta dissertação de mestrado é apresentada na Figura 4-10.



Figura 4-10: Fotografia do equipamento de AA empregado na caracterização das amostras dos experimentos desta dissertação de mestrado

4.2.2.2 Equipamentos e Ferramentas

Os equipamentos e ferramentas empregadas para a caracterização química foi:

- Balança Analítica: marca Marte balanças e aparelhos de precisão Ltda, modelo AL500, N° serie 227022, fabricada no Brasil;
- Béquer de vidro borosilicato com capacidade nominal de 150ml;
- Barra magnética de teflon;
- Placa aquecedora PMC Industries, Inc., modelo 525P, N° serie 0877C, fabricado em EUA;
- Termômetro de mercúrio (-10/+50°C), Mercúrio Indústria e Comercio de Termômetros e Densímetros Ltda., Tipo II, fabricado no Brasil;
- Pipeta volumétrica de 20ml de vidro borosilicato;
- Cronômetro marca Condor;
- Pissete: marca Nalgon com capacidade nominal de 500ml;
- Espectrômetro de absorção atômica (AA): marca Perkin Elmer, modelo Analyst 300, fabricado em EUA; e
- Balança Analítica: marca Marte balanças e aparelhos de precisão Ltda, modelo AL500, N° serie 227022, fabricada no Brasil.

4.2.3 Lixiviação das Amostras

A metodologia adotada na fase de lixiviação das amostras baseou-se nos resultados obtidos em testes exploratórios (vide Informações Complementares, item 4.3) que permitiram definir a rota hidrometalúrgica, os parâmetros e os seus respectivos níveis experimentais.

4.2.3.1 Lixiviação com Ácido Nítrico

A primeira fase da abordagem hidrometalúrgica adotada nesta dissertação de mestrado consistiu de uma lixiviação inicial das limalhas das amostras de sucata de jóias empregando uma solução aquosa de HNO_3 concentrado para a extração de prata.

O principal objetivo da lixiviação inicial com HNO_3 foi a extração da prata que influencia na lixiviação total da sucata de jóia. A extração da prata, além de reduzir o tempo da lixiviação posterior do ouro que fica como resíduo, permite também uma lixiviação seletiva que possibilita obter metais mais puros na fase de recuperação metálica.

Alguns parâmetros típicos de lixiviação considerados mais importantes, tais como, tempo de lixiviação, temperatura da solução aquosa de lixiviação e a relação sólido/líquido, tiveram suas influências avaliadas sobre o percentual de extração da prata. As condições experimentais ótimas visando à máxima extração de prata também foram determinadas.

4.2.3.1.1 Descrição da Unidade Experimental

Os experimentos de lixiviação com HNO_3 foram efetuados em um béquer de vidro borossilicato com capacidade nominal de 150ml acoplado a uma placa aquecedora com controle de agitação magnética. A unidade experimental foi montada no interior de uma capela de laboratório com ventilação forçada. A temperatura do sistema de

lixiviação foi monitorada através do uso de um termômetro de mercúrio (-10/+50°C). Na Figura 4-11 apresenta-se uma representação da unidade experimental empregada.



Figura 4-11: Representação da unidade experimental

4.2.3.1.2 Preparo dos Experimentos

Inicialmente, foram pesados 0,5g de amostra de sucata de jóias em limalha de 1mm a 2mm de tamanho médio e alimentados ao béquer de vidro contendo uma barra magnética no seu interior.

Separadamente, o volume de ácido nítrico concentrado foi medido com a ajuda de uma pipeta volumétrica de vidro borosilicato com 20ml de capacidade nominal. As especificações do reagente encontram-se na seção 4.1.2. Para os experimentos onde foi empregada uma temperatura de $60\pm 2^{\circ}\text{C}$, foi necessário o aquecimento prévio da solução.

4.2.3.1.3 Procedimento Adotado

O tempo de lixiviação foi cronometrado a partir do momento em que foi adicionado o ácido à amostra. A lixiviação ocorreu com intensidade de agitação constante e com a medição da temperatura do licor em intervalos de 15 minutos.

Ao final da lixiviação a amostra foi filtrada, empregando-se papel de filtro faixa azul (filtração lenta) previamente pesado. Nesta etapa foram separados o licor de lixiviação e o resíduo sólido de ouro que não reagiu com o HNO_3 . O papel de filtro contendo o resíduo sólido de ouro foi posteriormente seco a 60°C em estufa, pesado e a massa do resíduo da lixiviação foi obtida a subtrair o peso conhecido do papel filtro. A Figura 4-12 mostra uma fotografia do licor resultante da lixiviação com HNO_3 . Ao licor de lixiviação resultante adicionou-se 2,5g de NaCl com o objetivo de precipitar a Ag na forma de AgCl. A quantidade de Ag presente no precipitado foi determinada por estequiometria.



Figura 4-12: Fotografia do licor de lixiviação com HNO_3

4.2.3.1.4 Caracterização dos Produtos da Lixiviação

Na lixiviação com HNO_3 obtiveram-se três produtos: (a) licor de lixiviação que contém os metais solubilizados da liga, (b) prata precipitada na forma de AgCl, e (c) resíduo sólido de ouro.

Método

Amostras do licor gerado em cada experimento foram encaminhadas para análise química por espectrometria de absorção atômica, visando determinar a concentração de prata e cobre que são os metais com maior teor na liga da sucata de jóias utilizada nos experimentos.

Os resíduos sólidos de ouro e prata de dois experimentos foram caracterizados por DRX e MEV. Uma vez que se empregou a mesma quantidade de amostra,

inicialmente, foram escolhidos os resíduos que apresentaram o maior e o menor peso resultante da lixiviação. Os métodos de espectrometria de absorção atômica, DRX e MEV foram descritos na Caracterização das Amostras, seção 4.2.2.

Equipamentos e Ferramentas

Os equipamentos e ferramentas empregadas na etapa de lixiviação com HNO_3 foram:

- Balança Analítica: marca Marte balanças e aparelhos de precisão Ltda, modelo AL500, N° serie 227022, fabricada no Brasil;
- Béquer de vidro borosilicato com capacidade nominal de 150ml;
- Barra magnética de teflon;
- Placa aquecedora PMC Industries, Inc., modelo 525P, N° serie 0877C, USA;
- Termômetro de mercúrio (-10/+50°C), Mercúrio Indústria e Comercio de Termômetros e Densímetros Ltda., Tipo II, fabricado no Brasil;
- Pipeta volumétrica de vidro borosilicato com capacidade nominal de 20ml;
- Cronômetro marca Condor;
- Papel filtro qualitativo faixa azul, velocidade de filtração lenta, de fina porosidade com espessura de 0,15mm e diâmetro de 12,5cm, marca Vetec, fabricado na Alemanha;
- Funil de vidro borosilicato, marca Pyrex;
- Pissete marca Nalgon com capacidade nominal de 500ml;
- Estufa Biomatic Aparelhos Científicos Ltda, modelo 301, fabricado no Brasil;
- Capela, marca Plarcon, N° serie 200111, fabricado no Brasil;
- Espectrômetro de absorção atômica (AA): marca Perkin Elmer, modelo Analyst 300, USA;
- Difratorômetro de raios-X: marca Philips, modelo PW1710, com a utilização de radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, fabricado na Holanda; e

- Microsonda eletrônica de varredura (MEV): marca Jeol, modelo 6360 LV, fabricado no Japão; com espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS) acoplado marca Thermo Noran, modelo Quest.

4.2.3.1.5 Abordagem Estatística

Os testes de lixiviação realizados seguiram um planejamento estatístico de experimentos tecnológicos pelo método fatorial completo a dois níveis experimentais e respostas replicadas (BOX et al., 1988).

Método Fatorial Completo a Dois Níveis

O método fatorial completo permite variar condições experimentais simultaneamente, de uma forma controlada e planejada. Desta forma os parâmetros estudados podem ser comparados com maior eficiência. O método consiste na adoção de níveis experimentais, superiores e inferiores, para os parâmetros adotados. Assim, parâmetros e níveis experimentais podem ser combinados entre si e o efeito sinérgico das variáveis sobre as respostas experimentais pode ser avaliado. Os experimentos de lixiviação foram planejados desta forma e os parâmetros analisados foram: (a) temperatura, (b) tempo de lixiviação, e (c) relação sólido/liquido (vide Tabela IV.3).

Tabela IV.3: Parâmetros analisados

Variável	Parâmetros
A	Temperatura (°C)
B	Tempo (min)
C	Relação Sólido/Líquido (g/L)

O número total de experimentos é dado pela expressão 2^n onde n é o número de variáveis estudadas. A partir da combinação dos parâmetros e em função dos níveis experimentais, foram obtidos 8 ensaios de lixiviação. A notação de um experimento é feita com letras minúsculas, representando, assim, as variáveis que estão assumindo o valor superior. A notação (i) equivale a todas as variáveis em seus níveis inferiores. A disposição dos sinais (-) e (+) equivalem respectivamente aos níveis inferiores e

superiores das variáveis em estudo. As condições em que cada ensaio foi realizado estão descritas na matriz de blocos experimentais apresentada na Tabela IV.4.

Tabela IV.4: Matriz de blocos experimentais do método fatorial

Experimento	Notação	Variável		
		A	B	C
1	i	-	-	-
2	a	+	-	-
3	b	-	+	-
4	ab	+	+	-
5	c	-	-	+
6	ac	+	-	+
7	bc	-	+	+
8	abc	+	+	+

A análise dos resultados foi realizada através da construção do algoritmo de Yates (BOX et al., 1988) que explora as combinações de níveis experimentais e extrai informações do comportamento isolado e sinérgico de cada um dos parâmetros na lixiviação dos elementos analisados. O algoritmo de Yates é construído a partir das colunas de resultados experimentais, R1 e R2, que são obtidos em duplicata para cada experimento. O Algoritmo de Yates tem tantas colunas quantas forem as variáveis estudadas, sendo que essas colunas podem ser designadas por Y-1, Y-2, Y-3, ..., Y-n. A Tabela IV.5 apresenta o algoritmo de Yates com as indicações literais para o cálculo dos valores das colunas do algoritmo.

Tabela IV.5: Algoritmo de Yates

Exp	Variável	R1	R2	R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	DM	τ_{cal}
1	i	R1 ₁	R2 ₁	RT ₁	RT ₁ +RT ₂ =Y-1 ₁	Y-1 ₁ +Y-1 ₂	Y-2 ₁ +Y-2 ₂	Y-3 ₁ /8	DM ₁ /EPDM
2	a	R1 ₂	R2 ₂	RT ₂	RT ₃ +RT ₄ =Y-1 ₂	Y-1 ₃ +Y-1 ₄	Y-2 ₃ +Y-2 ₄	Y-3 ₂ /8	DM ₂ /EPDM
3	b	R1 ₃	R2 ₃	RT ₃	RT ₅ +RT ₆ =Y-1 ₃	Y-1 ₅ +Y-1 ₆	Y-2 ₅ +Y-2 ₆	Y-3 ₃ /8	DM ₃ /EPDM
4	ab	R1 ₄	R2 ₄	RT ₄	RT ₇ +RT ₈ =Y-1 ₄	Y-1 ₇ +Y-1 ₈	Y-2 ₇ +Y-2 ₈	Y-3 ₄ /8	DM ₄ /EPDM
5	c	R1 ₅	R2 ₅	RT ₅	RT ₂ -RT ₁ =Y-1 ₅	Y-1 ₂ -Y-1 ₁	Y-2 ₂ -Y-2 ₁	Y-3 ₅ /8	DM ₅ /EPDM
6	ac	R1 ₆	R2 ₆	RT ₆	RT ₄ -RT ₃ =Y-1 ₆	Y-1 ₄ -Y-1 ₃	Y-2 ₄ -Y-2 ₃	Y-3 ₆ /8	DM ₆ /EPDM
7	bc	R1 ₇	R2 ₇	RT ₇	RT ₆ -RT ₅ =Y-1 ₇	Y-1 ₆ -Y-1 ₅	Y-2 ₆ -Y-2 ₅	Y-3 ₇ /8	DM ₇ /EPDM
8	abc	R1 ₈	R2 ₈	RT ₈	RT ₈ -RT ₇ =Y-1 ₈	Y-1 ₈ -Y-1 ₇	Y-2 ₈ -Y-2 ₇	Y-3 ₈ /8	DM ₈ /EPDM

Para calcular as últimas duas colunas do algoritmo empregam-se as seguintes equações:

- a) O desvio padrão é a medida do afastamento médio quadrático tomado em relação à média aritmética ou à esperança matemática. Assim, o desvio padrão unitário (σ_u) de um único experimento pode ser definido pela raiz quadrática da razão entre o quadrado da diferença dos resultados e o fator dois. Cada unidade experimental possui um desvio padrão unitário σ_u dado pela equação:

$$\sigma_u = \sqrt{\frac{(R1 - R2)^2}{2}} \quad (4.2)$$

Onde:

σ_u = Desvio padrão unitário de um dado experimento

R1= Resposta ou variável do experimento.

R2 = Resposta ou variável do experimento, realizado em duplicata.

- b) Cada unidade experimental tem dois níveis, portanto o cálculo do número de graus de liberdade para cada experimento é representado por:

$$\phi_u = 2 - 1 = 1 \quad (4.3)$$

- c) Sendo por tanto o número total de graus de liberdade de todos os experimentos:

$$\phi_{\text{exp}} = N \times \phi_u \quad (4.4)$$

Em que:

ϕ_{exp} : Número de graus de liberdade de todos os experimentos

N: Número de experimentos

ϕ_u : Número de graus de liberdade para cada experimento

- d) O desvio padrão conjunto (σ_{exp}) de todos os experimentos é dado pela raiz quadrática da razão entre o somatório do quadrado da diferença dos resultados e do número total de graus de liberdade de todos os experimentos multiplicado por dois.

$$\sigma_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\sum (R1 - R2)^2}{2 \times \phi_{\text{exp}}}} \quad (4.5)$$

Onde:

σ_{exp} : Desvio padrão de todos os experimentos

R1: Resposta do experimento.

R2: Resposta do experimento, realizado em duplicata

ϕ_{exp} : Número de graus de liberdade de todos os experimentos

- e) O erro padrão é a medida do desvio padrão de um conjunto de erros acidentais ou de um conjunto de estimativas de erros acidentais. O erro padrão da média inferior (EPM_i) equivale ao erro padrão da média superior (EMP_s) e pode ser definido pela razão entre o desvio padrão conjunto (σ_{exp}) e a raiz quadrática no número de resultados obtidos no planejamento fatorial. Assumindo que o erro padrão da média inferior é igual ao da média superior, eles podem ser definidos de acordo com a equação:

$$EPM_i = EMP_s = \frac{\sigma_{\text{exp}}}{\sqrt{N}} \quad (4.6)$$

Tal que:

EPM_i : Erro padrão da média inferior

EMP_s : Erro padrão da média superior

N : Número total de experimentos

σ_{exp} : Desvio padrão conjunto de todos os experimentos tecnológicos

- f) Já o erro padrão da diferença média ($EPDM$) é dado pela raiz quadrática da soma dos quadrados do erro padrão da média inferior (EPM_i) e do erro padrão da média superior (EMP_s).

$$EPDM = \sqrt{(EPM_i)^2 + (EMP_s)^2} \quad (4.7)$$

- g) A diferença média (DM) é obtida pela razão entre a última coluna do Algoritmo de Yates (Y-n) e a potência 2^n . O sinal positivo ou negativo dos valores de diferença média das variáveis e suas interações podem indicar que a resposta experimental aumenta ou diminui, respectivamente, com a passagem do nível inferior da variável ou interação para seu nível superior. Pode-se afirmar ainda que quanto maior o valor absoluto da diferença média, mais significativa será a variável ou sua interação com outra variável na resposta do experimento.

$$DM = \frac{Y - n}{2^n} \quad (4.8)$$

h) A determinação da significância estatística calculada (τ_{cal}) é obtida pela razão entre a diferença média (DM) e o erro padrão da diferença média ($EPDM$), segundo a equação:

$$\tau_{cal} = \frac{DM}{EPDM} \quad (4.9)$$

Para a determinação da significância estatística tabelada (τ_{tab}) são necessários os valores dos graus de liberdade (ϕ_{exp}) e a probabilidade devido ao acaso (α) para entrada na tabela do Teste t de Student (vide Anexo 10-1). Normalmente, adota-se o valor de $\alpha = 95\%$, mas este valor pode ser modificado pelo experimentador visando ampliar o número de variáveis estudadas.

Comparando os valores de τ_{tab} e τ_{cal} , se for verificado que $\tau_{cal} > \tau_{tab}$, a influência da variável ou da interação das variáveis correspondentes é significativa a um valor de grau de confiança selecionado pelo pesquisador, normalmente de 95%. Através dessa análise, são determinadas quais variáveis, ou interações entre elas, apresentam um efeito estatístico significativo sobre a resposta experimental.

Quando uma interação tem significância deve-se verificar a influência devida a interação das duas variáveis, para isto utiliza-se a técnica do Yates Inverso, segundo a Tabela IV.6 que mostra um exemplo para uma interação AB. A última coluna do Yates inverso está formada pela coluna anterior dividida por dois. O maior valor da coluna Y-2/2 mostrará que, para se ter um maior valor da variável resposta a partir da interação das variáveis, em que níveis (inferior ou superior) devem estar as variáveis por separado.

Tabela IV.6: Yates inverso

Efeito	DM	Y-1	Y-2	Y-2/2
AB	DM_{AB}	$DM_{AB} + DM_B = Y-1_1$	$Y-1_1 + Y-1_2$	$Y-2_1/2$
B	DM_B	$DM_A + DM_i = Y-1_2$	$Y-1_3 + Y-1_4$	$Y-2_2/2$
A	DM_A	$DM_B - DM_{AB} = Y-1_3$	$Y-1_2 - Y-1_1$	$Y-2_3/2$
i	DM_i	$DM_i - DM_A = Y-1_4$	$Y-1_4 - Y-1_3$	$Y-2_4/2$

Otimização Estatística

A otimização dos experimentos de lixiviação foi efetuada pelo método de otimização estatística do passo ascendente (DUCKWORTH, 1960), considerando-se a influência total das três variáveis com o objetivo de atingir o máximo percentual de lixiviação. Para calcular a variação toma-se a variável de maior influência sobre a resposta experimental. A Tabela IV.7 apresenta a indicação literal para o cálculo das colunas para o método de otimização do passo ascendente, considerando as condições experimentais desta dissertação de mestrado.

Tabela IV.7: Matriz de valores para o método de otimização do passo ascendente

Variável	DM	Variação	Passo	Influencia na Resposta
A	$Y-3_2/2^n$	Limitação tecnologia/($A_{\text{superior}}-A_{\text{inferior}}$)	Varição A	$DM_A * \text{Passo}_A$
B	$Y-3_3/2^n$	$(DM_B/DM_A) * \text{Varição A} * (B_{\text{superior}}-B_{\text{inferior}})$	$(DM_B/DM_A) \text{Varição A}$	$DM_B * \text{Passo}_B$
C	$Y-3_5/2^n$	$(DM_C/DM_A) * \text{Varição A} * (B_{\text{superior}}-B_{\text{inferior}})$	$(DM_C/DM_A) \text{Varição A}$	$DM_C * \text{Passo}_C$
				Σ

A projeção da resposta é iniciada por um ponto central (PC), definido pela metade do valor da diferença média do experimento onde todas as variáveis aparecem com seus níveis inferiores (DM_I).

$$PC = \frac{DM_I}{2} \quad (4.10)$$

A projeção das variáveis inicia-se pela média aritmética dos níveis superiores e inferiores de cada uma delas. À medida que é realizada a projeção da resposta, as demais variáveis são projetadas simultaneamente de acordo com o valor da variação calculada para cada uma delas.

Procedimento Adotado

Baseado nos resultados dos testes exploratórios (item 4.3) para a amostra A por ter um teor de prata maior, definiram-se os níveis inferiores e superiores da fase de lixiviação empregados no planejamento estatístico.

Para a lixiviação com HNO_3 empregou-se 0,5g de amostra para a relação sólido/líquido e variou-se o volume da solução lixiviante (0,02L e 0,04L). Os

experimentos para cada amostra foram realizados segundo a matriz de blocos de experimentos mostrada na Tabela IV.8. De acordo com esta matriz, por exemplo, o experimento número 4 foi realizado na temperatura de 60°C, no tempo de lixiviação de 120 minutos e com a relação sólido-líquido igual a 12,5g/L. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela IV.8: Matriz de blocos de experimentos do planejamento fatorial para a lixiviação com HNO₃

Experimento	Notação	Variável		
		A (°C)	B (min)	C (g/L)
1	i	25	60	12,5
2	a	60	60	12,5
3	b	25	120	12,5
4	ab	60	120	12,5
5	c	25	60	25
6	ac	60	60	25
7	bc	25	120	25
8	abc	60	120	25

A partir dos resultados obtidos, a influência de cada variável e suas interações sobre a resposta experimental foi avaliada. A otimização dos resultados experimentais para a máxima extração de prata e cobre foi efetuada utilizando a metodologia estatística do passo ascendente.

Empregando-se as condições experimentais ótimas da lixiviação para a máxima extração da prata, foi realizado um experimento duplicado para as amostras A e B visando a confirmação da avaliação estatística.

4.2.3.2 Lixiviação com Água Régia

O resíduo sólido de ouro, produto da etapa anterior de lixiviação com HNO₃, foi lixiviado com água régia (HCl+HNO₃) visando a extração de ouro. Foi realizado um experimento para 8,0g de cada amostra (A e B) nas condições ótimas da lixiviação com HNO₃ para gerar o resíduo sólido contendo ouro, necessário para a realização dos testes da lixiviação com água régia.

A lixiviação com água régia visou à máxima extração do ouro que é o metal de maior valor na liga que constitui a sucata de jóias empregada nos experimentos. Para isto, foram determinadas as condições ótimas da etapa de lixiviação do ouro a partir da avaliação da influência dos parâmetros tempo de lixiviação, temperatura da solução de lixiviação e a relação sólido/líquido sobre o percentual de extração de ouro. Os níveis inferiores e superiores basearam-se nos resultados dos testes exploratórios da amostra A (item 4.3).

4.2.3.2.1 Descrição da Unidade Experimental

Os experimentos de lixiviação com água régia foram efetuados em uma unidade experimental similar à descrita na seção 4.2.3.1.1, da etapa de lixiviação com HNO_3 .

4.2.3.2.2 Preparo dos Experimentos

Inicialmente, foi pesada uma determinada massa de ouro sólido produto da lixiviação com HNO_3 em um béquer de vidro borossilicato com uma barra magnética no seu interior. Separadamente, foi preparada a solução de água régia pela adição de 30ml de HCl concentrado e 10ml de HNO_3 concentrado ao béquer. As especificações dos reagentes utilizados encontram-se na seção 4.1.2. Para os experimentos onde foi empregada uma temperatura de 60°C , foi necessário o aquecimento prévio da solução.

4.2.3.2.3 Procedimento Adotado

O tempo de lixiviação foi medido a partir da adição da solução aquosa de água régia à amostra. A lixiviação ocorreu sob intensidade de agitação constante e com a medição da temperatura em intervalos de 10 minutos.

Ao final da lixiviação, as amostras que apresentaram algum resíduo sólido foram filtradas. Para a separação entre sólido e líquido, empregou-se um papel de filtro faixa azul (filtragem lenta) previamente pesado o qual foi posteriormente seco e pesado. Por

diferença de pesos, antes e após a filtragem, se obteve a massa do resíduo sólido da lixiviação.

4.2.3.2.4 Caracterização dos Produtos da Lixiviação

Uma vez que apenas algumas poucas amostras não apresentaram lixiviação total do ouro sólido e, também, devido à pouca quantidade de resíduo obtido, desconsiderou-se a caracterização deste produto. Apenas o licor da lixiviação com água régia, o qual continha o ouro solubilizado, foi caracterizado.

Método

Amostras do licor gerado em cada experimento foram encaminhadas para análise química por espectrometria de absorção atômica objetivando a determinação da concentração do ouro. A descrição do método foi mencionada na seção 4.2.2.2.1.

Equipamentos e Ferramentas

Os equipamentos e ferramentas empregadas na lixiviação com água régia foram:

- Balança Analítica: marca Marte Ltda, modelo AL500, N° série 227022, fabricada no Brasil;
- Béquer de vidro borosilicato com capacidade nominal de 150ml;
- Barra magnética de teflon;
- Placa aquecedora PMC Industries, Inc., modelo 525P, N° serie 0877C, fabricado nos USA;
- Termômetro de mercúrio (-10/+50°C), Mercúrio Indústria e Comércio de Termômetros e Densímetros Ltda., Tipo II, fabricado no Brasil;
- Pipeta volumétrica de 10 e 20ml de vidro borosilicato;
- Cronômetro marca Condor;

- Papel filtro qualitativo faixa azul, velocidade de filtração lenta, de fina porosidade com espessura de 0,15mm e diâmetro de 12,5cm, marca Vetec, fabricado na Alemanha;
- Funil de vidro borossilicato da marca Pyrex;
- Pissete marca Nalgon com capacidade nominal de 500ml;
- Estufa Biomatic Aparelhos Científicos Ltda, modelo 301, fabricado no Brasil;
- Capela marca Plarcon, N° serie 200111, fabricado no Brasil; e
- Espectrômetro de absorção atômica (AA): marca Perkin Elmer, modelo Analyst 300, fabricado nos USA.

4.2.3.2.5 Abordagem Estatística

Na etapa de lixiviação com água régia foram avaliados os mesmos parâmetros considerados na etapa de lixiviação com HNO_3 . No caso da lixiviação com água régia, devido à pouca quantidade de sólido resultante de amostra o volume de reagente na relação sólido/líquido ficou constante (0,04L) e variou-se a massa da amostra (0,1 e 0,2g). Os testes para cada amostra foram realizados em duplicata de acordo com a matriz de blocos de experimentos mostrados na Tabela IV.9. Uma descrição da abordagem estatística empregada nesta etapa do trabalho de dissertação de mestrado é apresentada na seção 4.2.3.1.5.

Uma amostra do licor gerado de cada experimento foi coletada e encaminhada para análise química por espectrometria de absorção atômica visando determinar a concentração de ouro em solução. Com base nos resultados obtidos, se realizou uma otimização estatística pelo método do passo ascendente (vide seção 4.2.3.1.5) visando determinar as condições experimentais mais apropriadas para a máxima extração de ouro.

Tabela IV.9: Matriz de blocos de experimentos do planejamento fatorial para a etapa de lixiviação com água régia

Experimento	Notação	Variável		
		A (°C)	B (min)	C (g/L)
1	i	25	20	2,5
2	a	60	20	2,5
3	b	25	60	2,5
4	ab	60	60	2,5
5	c	25	20	5,0
6	ac	60	20	5,0
7	bc	25	60	5,0
8	abc	60	60	5,0

Uma vez determinadas as condições ótimas estatísticas para a máxima extração de ouro, um experimento duplicado naquelas condições experimentais ótimas foi realizado visando confirmar a validade do procedimento estatístico. Alíquotas dos licores obtidos foram coletadas para serem analisadas por espectrometria de absorção atômica visando determinar a concentração de ouro em solução e determinar o respectivo percentual de extração de ouro.

4.2.4 Recuperação da Prata

A recuperação da prata presente nos licores da etapa de lixiviação com HNO_3 deu-se através de cementação com pó de zinco, precipitação com sulfato ferroso e calcinação do AgCl .

O objetivo desta etapa foi avaliar os três métodos para a recuperação da prata em função dos melhores resultados conseguidos, simplicidade de operação, custo do método, assim como a pureza da prata obtida.

4.2.4.1 Descrição da Unidade Experimental

Os experimentos para a recuperação da prata foram realizados em uma capela de laboratório com ventilação forçada. Empregou-se um béquer de vidro de borossilicato acoplado a uma placa com intensidade de agitação constante por duas horas e, posteriormente, a solução foi deixada em repouso durante a noite (overnight).

4.2.4.2 Cementação com Pó de Zinco Metálico

4.2.4.2.1 Preparo dos Experimentos

Para cada experimento empregaram-se 500ml de licor resultante da lixiviação com HNO_3 . No primeiro experimento não se realizou nenhum preparo na solução.

No segundo experimento adicionaram-se 0,55g de NaCl, obtendo um precipitado de AgCl. O precipitado foi lavado com água destilada e, posteriormente, adicionou-se o pó de zinco metálico para ocorrer a cementação.

4.2.4.2.2 Procedimento Adotado

O experimento foi realizado pela adição de NaCl ao licor de lixiviação para a obtenção de AgCl precipitado. O AgCl foi posteriormente filtrado e lavado três vezes com 10ml de água destilada para eliminar vestígios de licor de lixiviação. O AgCl lavado foi colocado em um béquer com 50ml de água destilada onde adicionou-se o pó de zinco metálico dando como resultado a cementação de Ag metálica.

Na cementação com pó de zinco empregou-se uma relação de 1mol de AgCl para 1mol de pó de zinco metálico. O resíduo foi lavado três vezes com 5ml de água destilada. A Figura 4-13 mostra uma fotografia do resíduo de prata obtido na cementação com pó de zinco. A Figura 4-14 mostra um diagrama de blocos representativo do procedimento experimental adotado. As condições experimentais utilizadas são apresentadas na Tabela IV.10.



Figura 4-13: Resíduo de prata obtido na cementação com pó de zinco

Tabela IV.10: Condições empregadas na cementação da prata com pó de zinco

Teste	Volume licor	AgCl	Pó Zn	Temperatura	Tempo	Agitação
1	500ml	-	0,500g	50°C	120min	Constante
2	500ml	0,55g	0,310g	50°C	120min	Constante

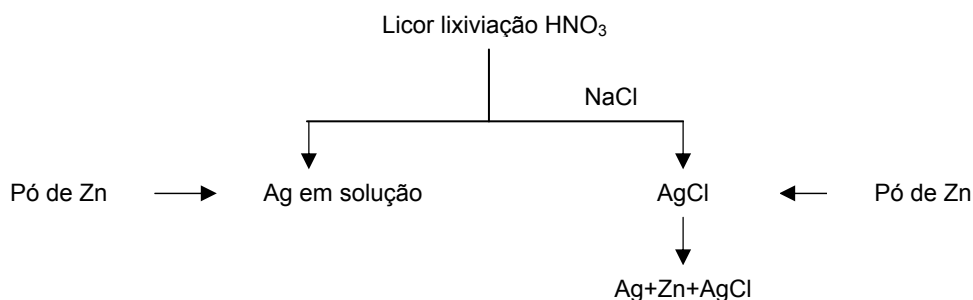


Figura 4-14: Fluxograma da metodologia da cementação de prata com pó de zinco

4.2.4.3 Precipitação com Sulfato Ferroso

4.2.4.3.1 Preparo dos Experimentos

Para cada experimento empregou-se 20ml de licor resultante da lixiviação com HNO_3 . Preparou-se uma solução de 3,2g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 36,5 ml H_2O destilada aquecida a 60°C e acidificada com 1,0ml de HCl concentrado. As especificações dos reagentes encontram-se na seção 4.1.2.

4.2.4.3.2 Procedimento Adotado

Realizaram-se dois testes nas mesmas condições para comparar os resultados. Adicionou-se a solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ao licor de lixiviação formando-se um precipitado branco com desprendimento de vapor. Realizaram-se três lavagens com 10ml de água destilada cada vez. O resíduo foi seco e pesado, sendo posteriormente calcinado com a ajuda de um maçarico e a adição de Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). O bórax facilita o processo de união das partículas na fundição formando uma camada

que evita a formação de óxidos, dissolvendo os óxidos de prata, ferro, estanho, zinco e níquel (BARRIENTOS, 2003). A Figura 4-15 mostra uma fotografia do resíduo de prata obtido na precipitação.

O produto obtido na fundição foi laminado, lavado com uma solução de 50% H_2SO_4 e, finalmente, pesado. O procedimento adotado e as condições empregadas para a precipitação da prata encontram-se na Figura 4-16 e na Tabela IV.11, respectivamente.



Figura 4-15: Resíduo de prata obtido na precipitação com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tabela IV.11: Condições empregadas na precipitação da prata

Teste	Volume licor	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Temperatura	Tempo
1	20ml	3,20g	25°C	24h
2	20ml	3,20g	25°C	24h

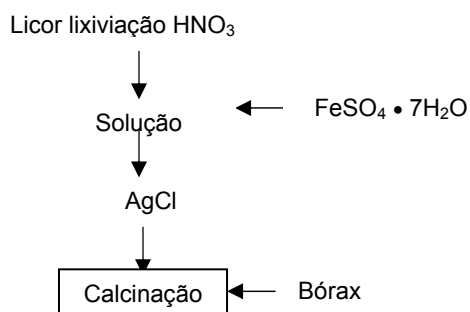


Figura 4-16: Fluxograma do método de precipitação de prata com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

4.2.4.4 Calcinação com Carbonato de Sódio

4.2.4.4.1 Preparo dos Experimentos

Para cada experimento empregaram-se 950ml de licor de lixiviação com HNO_3 no qual adicionou-se 0,135g de NaCl e se obteve um precipitado de AgCl . O precipitado foi lavado com água destilada com o objetivo de eliminar impurezas.

4.2.4.4.2 Procedimento Adotado

Realizaram-se dois testes para comparar os resultados. Precipitou-se AgCl com a adição de NaCl ao licor de lixiviação com HNO_3 . O precipitado foi filtrado e realizaram-se três lavagens com 10ml de água destilada cada vez. A Figura 4-17 mostra fotografias do licor de lixiviação com HNO_3 e o precipitado formado depois da adição do NaCl .



Licor de lixiviação com HNO_3



AgCl precipitado

Figura 4-17: Fotografias do licor de lixiviação e do precipitado de AgCl

No primeiro experimento, o material foi calcinado segundo o Método Kunda (vide seção 3.5.3). O AgCl retido no papel de filtro foi removido e adicionou-se Na_2CO_3 e Bórax. A mistura foi aquecida a 500°C por uma hora em um forno tipo muffla e, posteriormente, foi fundida com a ajuda de um maçarico. O segundo experimento

consistiu da calcinação direta do AgCl com o uso de maçarico. Calcinou-se o AgCl retido no papel de filtro e apenas adicionou-se Bórax. Para a fundição, empregou-se um cadinho de material refratário o qual foi inicialmente impermeabilizado com bórax.

O produto obtido foi laminado, lavado com uma solução de 50% H_2SO_4 e, finalmente, pesado. A Figura 4-18 mostra as fotografias da calcinação da prata dos dois experimentos realizados. O procedimento adotado e as condições empregadas para a precipitação da prata são mostradas na Figura 4-19 e na Tabela IV.12, respectivamente.



Método Kunda

Fundição com papel filtro

Figura 4-18: Fotografias da calcinação da prata

Tabela IV.12: Condições empregadas nos experimentos de calcinação

Teste	Volume licor	NaCl	Na_2CO_3
1	950ml	0,135g	1,12g
2	950ml	0,135g	-

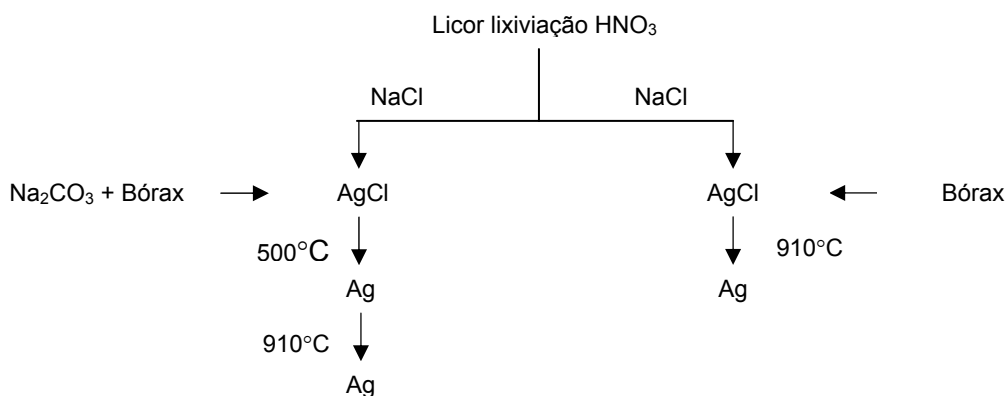


Figura 4-19: Fluxograma da metodologia da calcinação da prata

4.2.4.5 Caracterização dos Produtos

Com o objetivo de identificar a pureza dos produtos obtidos e, assim, determinar o melhor método para a recuperação da prata, os produtos foram caracterizados antes e depois da fundição.

4.2.4.5.1 Método

Os produtos antes de serem fundidos foram caracterizados pelos métodos de DRX e MEV para identificar os metais e teores presentes. Após serem fundidos, os produtos foram caracterizados pelos métodos de FRX e MEV. Compararam-se os resultados dos produtos antes e depois da fundição segundo os resultados do MEV. A metodologia empregada na caracterização dos produtos foi similar àquela descrita na seção 4.2.2.1.

4.2.4.5.2 Equipamentos e Ferramentas

Os equipamentos e ferramentas empregadas nos métodos empregados na fase de recuperação da prata foram:

- Balança Analítica: marca Marte balanças e aparelhos de precisão Ltda, modelo AL500, N° serie 227022, fabricada no Brasil;
- Béquer de vidro borosilicato com capacidades nominais de 100 e 1000ml;
- Barra magnética de teflon;
- Placa aquecedora PMC Industries, Inc., modelo 525P, N° serie 0877C, fabricada em EUA;
- Papel filtro qualitativo faixa azul, velocidade de filtração lenta, de fina porosidade com espessura de 0,15mm e diâmetro de 12,5cm, marca Vetec, fabricado na Alemanha;
- Funil de vidro borosilicato da marca Pyrex;
- Pissete, marca Nalgon, com capacidade nominal de 500ml;

- Estufa Biomatic Aparelhos Científicos Ltda., modelo 301, fabricado no Brasil;
- Capela marca Plarcon, N° serie 200111, fabricado no Brasil;
- Cadinho de material refratário, tamanho N° 1, fabricado no Brasil;
- Forno tipo muffla, Fornos Lavoisier, modelo 402D, fabricado no Brasil;
- Laminador elétrico, marca Ferolla, fabricado na Itália;
- Maçarico a gás comum, marca Ianís, fabricado no Brasil;
- Espectrômetro de absorção atômica (AA): marca Perkin Elmer, modelo Analyst 300, fabricado em EUA;
- Difratorômetro de raios-X: marca Philips, modelo PW1710, com a utilização de radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, fabricado em Holanda; e
- Microsonda eletrônica de varredura (MEV): marca Jeol, modelo 6360 LV, fabricado em Tóquio (Japão), com espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS) acoplado, marca Thermo Noran, modelo Quest.

4.2.5 Recuperação do Ouro

A recuperação de ouro contido nos licores de lixiviação com água régia foi efetuada através de cementação com pó de zinco metálico e da precipitação com sulfato ferroso.

O objetivo desta fase foi avaliar os dois métodos para a recuperação do ouro com base nos melhores resultados, simplicidade de operação, custo do método, assim como a pureza do ouro obtido.

4.2.5.1 Descrição da Unidade Experimental

A unidade experimental adotada nesta etapa foi similar à descrita na seção 4.2.4.1.

4.2.5.2 Precipitação com Sulfato Ferroso

4.2.5.2.1 Preparo dos Experimentos

Para cada experimento empregaram-se 100ml do licor de lixiviação com água régia e seguindo a metodologia da revisão bibliográfica (item 3.4.2.3) o licor se evaporou até ficar com um volume de 5ml. Então, adicionaram-se 10ml de HCl de cada vez, sendo que, da última vez, adicionou-se também 1ml de H₂SO₄ para eliminar o excesso de HNO₃ da água régia. Após a adição, promoveu-se a evaporação total do licor. Preparou-se uma solução de 3,2g de FeSO₄•7H₂O em 6,5ml H₂O destilada aquecida a 60°C e acidificada com 1,0ml HCl concentrado. As especificações dos reagentes encontram-se na seção 4.1.2. A Figura 4-20 mostra uma fotografia da solução de sulfato ferroso empregada na precipitação do ouro.

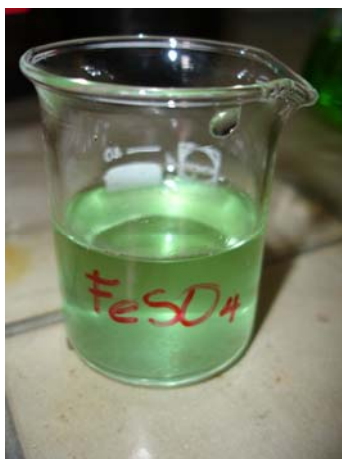


Figura 4-20: Fotografia da solução de FeSO₄ • 7H₂O

4.2.5.2.2 Procedimento Adotado

Dois experimentos foram realizados visando comparar os resultados obtidos. A solução de sulfato ferroso foi adicionada ao licor, apresentando como resultado um resíduo sólido de cor avermelhada. Uma lavagem do resíduo foi realizada empregando-se o seguinte procedimento (BARRIENTOS, 2003):

- 3 lavagens com 5ml de HCl cada uma;

- 1 lavagem com 5ml de água destilada;
- Colocaram-se 10ml de água destilada no béquer e efetuou-se mais uma lavagem com 5ml de HCl para verificar se a água, quando entra em contato com o HCl, não fica leitosa (isso indica a ausência de cobre no precipitado);
- 3 lavagens com 5ml de água destilada;
- 3 lavagens com 5ml de NH_4OH ; e
- 3 lavagens com 5ml de água destilada.

Posteriormente, o resíduo foi filtrado, seco, pesado e fundido num cadinho de material refratário com a ajuda de um maçarico. O produto fundido foi laminado, lavado com uma solução de 50% de H_2SO_4 e, finalmente, pesado. A Figura 4-21 mostra as fotografias do produto de ouro obtido na precipitação com sulfato ferroso, antes e depois da filtragem, respectivamente. O procedimento adotado no processo de precipitação do ouro e as condições empregadas encontram-se na Figura 4-22 e na Tabela IV.13, respectivamente.



Figura 4-21: Resíduo de ouro obtido na precipitação com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tabela IV.13: Condições empregadas na precipitação do ouro

Teste	Volume licor	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Temperatura	Tempo
1	100ml	3,2g	25°C	24h
2	100ml	3,2g	25°C	24h

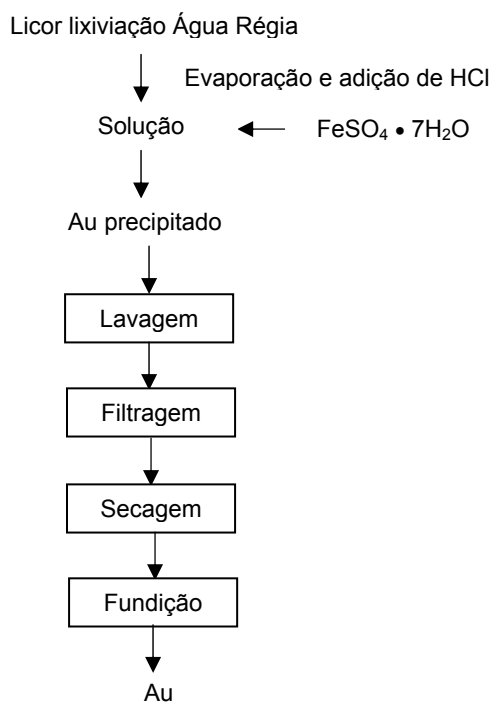


Figura 4-22: Fluxograma da precipitação de ouro com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

4.2.5.3 Cementação com Pó de Zinco Metálico

4.2.5.3.1 Preparo dos Experimentos

Para cada experimento empregaram-se 100ml do licor de lixiviação com água régia que foi evaporada até ficar com um volume de 5ml. Então, adicionaram-se duas vezes 10ml de HCl de cada vez, sendo que da última vez adicionou-se também 1ml de H_2SO_4 para eliminar o excesso de HNO_3 da solução de água régia. Após a adição, promoveu-se a evaporação total do licor. As especificações dos reagentes encontram-se na seção 4.1.2.

4.2.5.3.2 Procedimento Adotado

Realizaram-se dois testes para comparar os resultados. Adicionaram-se 50ml de água destilada e 0,5g de pó de zinco metálico, originando um resíduo sólido de cor avermelhada. Uma lavagem do resíduo foi realizada empregando-se o mesmo

procedimento descrito anteriormente na precipitação com sulfato ferroso. Posteriormente, o resíduo foi filtrado, seco, pesado e, finalmente, fundido com a ajuda de um maçarico. O produto fundido foi laminado, lavado com uma solução de 50% de H_2SO_4 e, finalmente, pesado. O procedimento adotado no processo de cementação do ouro e as condições empregadas encontram-se na Figura 4-23 e na Tabela IV.14, respectivamente.

Tabela IV.14: Condições empregadas na cementação do ouro

Teste	Volume licor	Pó Zn	Temperatura	Tempo	Agitação
1	100ml	0,5g	25°C	24h	Constante
2	100ml	0,5g	25°C	24h	Constante

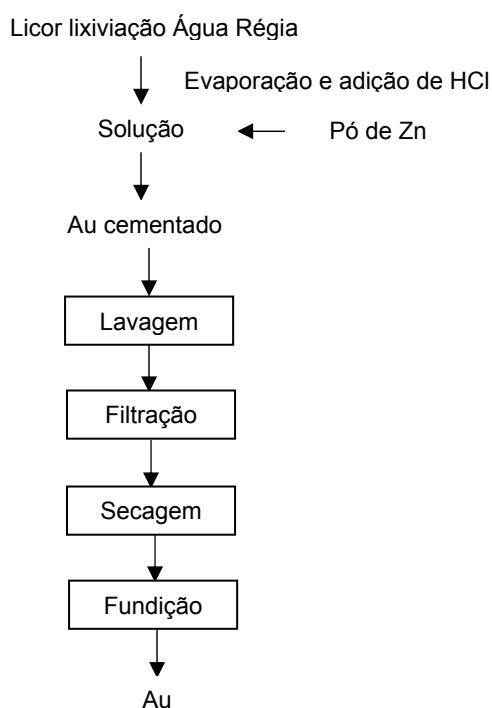


Figura 4-23: Fluxograma do procedimento da cementação de ouro com pó de zinco

4.2.5.4 Caracterização dos Produtos

Com o objetivo de determinar a pureza dos produtos obtidos e, assim, determinar o melhor método para a recuperação do ouro, os produtos foram caracterizados antes e após a fundição. Os métodos, equipamentos e ferramentas empregados para a

caracterização dos produtos da recuperação do ouro foram os mesmos descritos na seção 4.2.4 para a recuperação da prata.

4.3 INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

Uma breve descrição dos testes exploratórios mais importantes para esta dissertação de mestrado é apresentada nesta seção. Os testes exploratórios foram realizados para caracterizar as diversas amostras e avaliar as condições experimentais para a lixiviação (com HNO_3 e água régia) a serem empregadas no planejamento estatístico de experimentos. Os testes exploratórios permitiram levantar informações que possibilitaram definir a rota de tratamento hidrometalúrgico a ser empregada para as amostras de sucatas de jóias e seus produtos, assim como definir os procedimentos de recuperação do ouro e da prata. Os resultados da caracterização física e química dos testes exploratórios encontram-se no Anexo 10-2.

4.3.1 Testes Exploratórios de Lixiviação

Foram realizados testes exploratórios de lixiviação, avaliando-se métodos e reagentes, com o objetivo de definir a rota de lixiviação a ser empregada para o tratamento hidrometalúrgico das amostras de sucatas de jóias.

4.3.1.1 Lixiviação com Água Régia

Primeiramente, foi realizado um teste exploratório de lixiviação, empregando água régia, para a amostra A, para a amostra B e um teste exploratório de lixiviação para uma mistura de ambas as amostras (amostras A e B). A prata presente na liga foi lixiviada e reagiu com o HCl da água régia formando um precipitado de cloreto de prata (AgCl). A massa da amostra empregada foi de 1,0g e para obter-se uma lixiviação total foram precisos tempos de lixiviação acima de oito horas a 60°C e intensidade de agitação constante. O precipitado foi filtrado, o licor foi analisado por espectrometria de absorção atômica e os resíduos sólidos da lixiviação foram caracterizados por DRX e MEV. A Figura 4-24 mostra as fotografias dos testes

exploratórios de lixiviação com água régia, enquanto a Tabela IV.15 apresenta as condições experimentais empregadas.

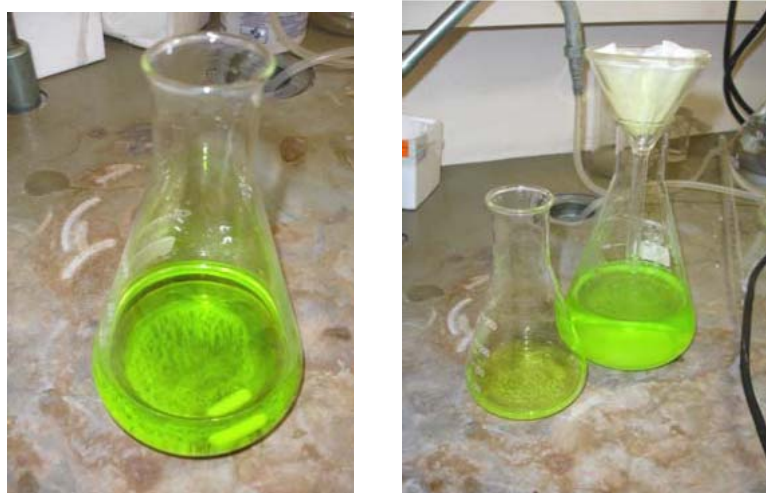


Figura 4-24: Fotografias dos produtos dos testes exploratórios de lixiviação com água régia

Tabela IV.15: Condições experimentais empregadas nos testes exploratórios de lixiviação com água régia

Amostra	Peso	Volumem	Temperatura	Tempo	Agitação
A	1,000g	60ml	60°C	541 min	Constante
B	1,000g	60ml	60°C	508 min	Constante
AB	1,001g	60ml	60°C	842 min	Constante

4.3.1.2 Lixiviação com Ácido Nítrico e Água Régia

Realizou-se um teste exploratório para a lixiviação das amostras de sucata de jóias com HNO_3 concentrado, seguida de uma lixiviação com água régia. Na lixiviação com HNO_3 , os produtos obtidos foram um resíduo sólido de ouro e um licor de lixiviação com os metais da liga solubilizados. Do licor da lixiviação foi obtido o precipitado de AgCl pela adição de uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl). O teste foi realizado com 0,5g da amostra A por ter maior teor de prata e, portanto, apresentar uma lixiviação mais demorada. O objetivo do teste foi realizar uma lixiviação para a extração de todos os metais da liga e obter um resíduo sólido de ouro quase puro e, assim, reduzir o tempo da lixiviação posterior deste ouro com a água régia. A Figura 4-25 mostra as fotografias de ambas as etapas da lixiviação. A Tabela IV.16

mostra as condições experimentais empregadas na lixiviação. A Figura 4-26 mostra um esquema do procedimento experimental adotado. O licor foi analisado por espectrometria de absorção atômica e o resíduo sólido por MEV.



Lixiviação com HNO_3 Lixiviação com Água Régia

Figura 4-25: Lixiviação da amostra com HNO_3 e água régia

Tabela IV.16: Condições experimentais empregadas no teste exploratório para as duas etapas de lixiviação

Reagente	Peso	Volume	Temperatura	Tempo	Agitação
HNO_3	1,000g	25ml	60°C	120 min	Constante
Água Régia	1,000g	60ml	60°C	140 min	Constante

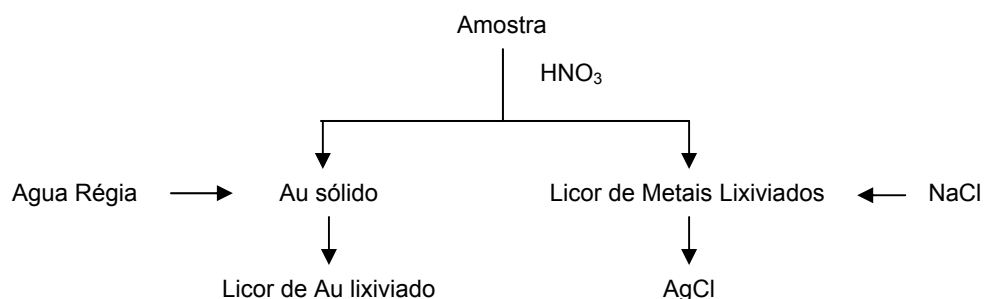


Figura 4-26: Diagrama de blocos representativo do procedimento da lixiviação em duas etapas

4.3.1.3 Lixiviação com Ácido Nítrico em Duas Etapas

Foi realizado um teste exploratório para a amostra A empregando-se uma lixiviação com HNO_3 concentrado em duas etapas, seguido da adição de solução saturada de NaCl para a obtenção de AgCl precipitado. No teste foi avaliado o percentual de extração da prata em cada etapa. Na primeira etapa, toda a prata foi lixiviada, uma vez que na segunda etapa não houve precipitação de AgCl após a adição da solução de NaCl . A Figura 4-27 mostra fotografias dos produtos obtidos no teste de lixiviação. Na Tabela IV.17 e na Figura 4-28 são mostradas as condições experimentais empregadas e o fluxograma da rota empregada respectivamente. Os licores foram analisados por espectrometria de absorção atômica e o resíduo por MEV.



AgCl precipitado



Ouro sólido

Figura 4-27: Produtos da lixiviação com HNO_3 em duas etapas

Tabela IV.17: Condições empregadas na lixiviação em duas etapas com HNO_3

Reagente	Peso	Volume	Temperatura	Tempo	Agitação
HNO_3	0,500g	20ml	60°C	120 min	Constante
	Au sólido	20ml	60°C	120 min	Constante

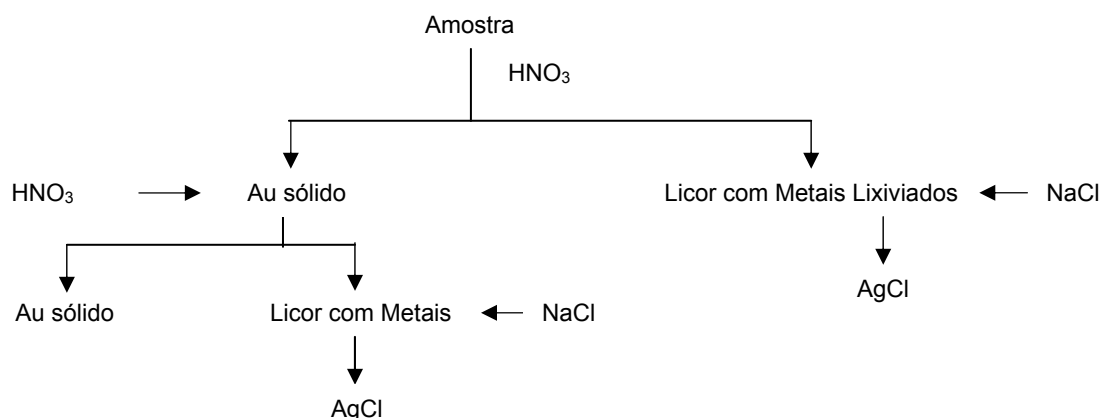


Figura 4-28: Fluxograma da lixiviação da amostra com HNO_3 em duas etapas

4.3.1.4 Lixiviação com Ácido Sulfúrico

Finalmente, foi realizado um teste exploratório empregando-se uma lixiviação com ácido sulfúrico (H_2SO_4), seguido da adição da solução saturada de NaCl para a obtenção de AgCl precipitado. Este teste foi realizado porque, segundo LOEWEN (1995), deve-se realizar uma lixiviação com H_2SO_4 concentrado para extrair a prata em amostras com alto teor de prata. Nesta lixiviação não foi possível precipitar o AgCl no licor da lixiviação, possivelmente, porque a prata não foi lixiviada. Na Tabela IV.18 são mostradas as condições experimentais empregadas no teste exploratório.

Tabela IV.18: Condições experimentais empregadas na lixiviação com H_2SO_4

Reagente	Peso	Volume	Temperatura	Tempo	Agitação
H_2SO_4	0,501g	20ml	60°C	120 min	Constante
	Au sólido	20ml	60°C	120 min	Constante

4.3.2 Testes Exploratórios para a Recuperação de Ouro

Os testes exploratórios para a recuperação de ouro consistiram do tratamento dos licores de lixiviação das amostras de sucata de jóias empregando cementação com pó de zinco e precipitação com adição de sulfato ferroso (FeSO_4).

4.3.2.1 Cementação com Pó de Zn Metálico

Realizaram-se dois testes exploratórios para a recuperação de ouro contido no licor de lixiviação com água régia através de cementação com pó de zinco metálico. No primeiro teste, adicionou-se o pó de zinco diretamente ao licor de lixiviação com água régia. O resíduo obtido apresentou uma cor cinza.

O segundo teste exploratório foi realizado com a evaporação do licor de lixiviação com água régia. Quando o volume do licor de lixiviação sob evaporação alcançou o volume de 5ml, adicionaram-se 10ml de HCl concentrado e 1,0ml de H₂SO₄ concentrado para eliminar o excesso de HNO₃ da água régia. Em seguida, prosseguiu-se com a evaporação total do licor. Posteriormente, adicionaram-se 50ml de água destilada ao recipiente em que estava sendo efetuada a evaporação e foi adicionado o pó de zinco dando como resultado um resíduo avermelhado.

Ambos resíduos sólidos obtidos por cementação com pó de zinco metálico foram caracterizados por MEV. As condições empregadas nos testes exploratórios e o fluxograma do procedimento são mostradas na Tabela IV.19 e na Figura 4-29, respectivamente.

Tabela IV.19: Condições empregadas nos testes exploratórios de cementação do ouro

Teste	Volume do licor	Pó de Zn	Temperatura	Tempo	Agitação
1	150ml	0,057g	25°C	120min	Constante
2	150ml	0,057g	25°C	120min	Constante

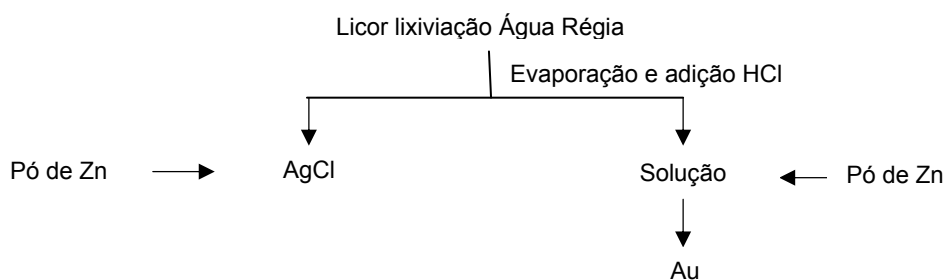


Figura 4-29: Fluxograma do procedimento experimental adotado para os testes exploratórios da cementação de ouro com pó de zinco

4.3.2.2 Precipitação com Sulfato Ferroso

Realizaram-se dois testes exploratórios para a recuperação de ouro contido no licor de lixiviação com água régia nas mesmas condições experimentais. O licor foi evaporado até que seu volume alcançasse 5ml e, em seguida, adicionaram-se 10ml de HCl concentrado e 1ml de H₂SO₄ concentrado para eliminar o excesso de HNO₃. Posteriormente, levou-se à evaporação total do licor. Preparou-se uma solução aquosa contendo 6,0g de FeSO₄•7H₂O em 12ml de H₂O destilada e acidificada com 1,0ml de HCl concentrado. A solução aquosa assim preparada foi adicionada ao recipiente originando um resíduo de cor avermelhada.

Os resíduos obtidos por cementação com pó de zinco e por precipitação com sulfato ferroso foram caracterizados por MEV. Na Figura 4-30 mostra-se uma fotografia do produto obtido no teste exploratório de precipitação. A Figura 4-31 e a Tabela IV.20 mostram o fluxograma do procedimento adotado e as condições experimentais empregadas, respectivamente.

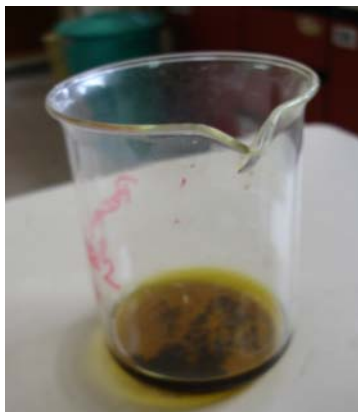


Figura 4-30: Resíduo obtido no teste exploratório de precipitação de ouro

Tabela IV.20: Condições empregadas nos testes exploratórios de precipitação do ouro

Teste	Volume licor	FeSO ₄ • 7H ₂ O	Temperatura	Tempo
1	150ml	6,0g	25°C	24h
2	150ml	6,0g	25°C	24h

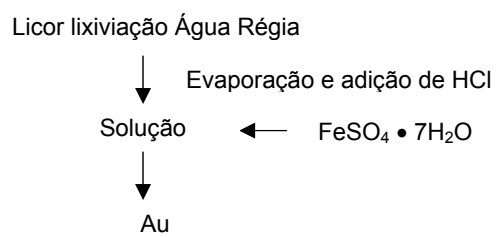


Figura 4-31: Fluxograma do teste exploratório de precipitação de ouro com FeSO₄ • 7H₂O

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de resíduos de jóias utilizadas nos experimentos desta dissertação de mestrado foram divididas por tipo de jóias em 6 grupos: correntes, pulseiras, anéis, pingentes, brincos e outros. Posteriormente, estes grupos foram classificados em 17 subgrupos segundo características similares, tais como, tamanho, tipo e cor.

As peças mais representativas destes subgrupos foram inicialmente caracterizadas por MEV com o objetivo de determinar os teores dos metais presentes nas ligas. Com os resultados obtidos, dois grandes grupos de amostras foram formados; grupo A com teores de Ag acima de 10% e o grupo B com teores de Ag abaixo de 10%. Estes dois grupos, A e B, foram formados baseados no fato de que teores de Ag acima de 10% não são recomendados para uma lixiviação com água régia devido a Ag produzir uma camada que recobre o material da amostra o qual impede que este seja lixiviado.

O subgrupo CAP (Corrente Amarela Pequena) apresentou um valor de 14,92% Ag, contudo foi considerada como de baixo teor de prata (grupo B) porque em todos os pontos analisados por MEV apresentou baixo teor de prata, com exceção de um ponto que continha uma solda cujo valor fez com que a média ficasse acima de 10%. Os resultados da caracterização preliminar por MEV são apresentados na Tabela V.1 e Tabela V.2.

O grupo A que apresentou um teor médio de 19,88% de Ag foi formado unicamente por subgrupos de jóias de ouro amarelo e os metais presentes nesta liga, segundo seus teores médios além da Ag, são: Au (46,67%), Cu (29,32%), Ni (0,34%) e Zn (3,78%). No entanto, o grupo B com um teor médio de Ag de 5,64%, foi formado na sua maioria por subgrupos de jóias de ouro tri-cor, sendo os teores médios dos outros metais presentes na liga: Au (48,78%), Cu (31,98%), Ni (1,76%), Zn (5,50%), Pd (0,08%) e Rh (3,57%). Estes últimos dois metais (Pd e Rh) foram unicamente detectados no grupo B, desde que estes formam a liga chamada ouro branco, seja

porque empregou-se paládio para fazer a liga ou por um banho de ródio que se dá para dar a coloração branca.

Baseado nos teores de Au determinados por MEV, observou-se que as amostras de sucata de jóias contêm, aproximadamente, 10k. As ligas de ouro amarelo da amostra contêm teores elevados de Ag, Cu e Zn, no entanto, as ligas de ouro tri-cor podem ser formadas por uma variedade de metais.

Tabela V.1: Resultados da pré-caracterização do grupo A pelo método MEV

GRUPO A												
Amostra	Descrição	Peso (g)	Ponto	%Au	%Ag	%Pt	%Pd	%Rh	%Cu	%Ni	%Zn	
BAP	Brinco Amarelo Pequeno	2,490	argola ossos	66,36	2,75	0	0	0	25,34	0,31	5,24	
			argola facetada	70,06	19,78	0	0	0	9,85	0,29	0,02	
			argola oval	48,87	17,73	0	0	0	27,06	0,26	6,07	
			Média	61,76	13,42	0	0	0	20,75	0,29	3,78	
PAG	Pulseira Amarela Grande	11,250	geral	44,81	17,21	0	0	0	27,37	0,21	10,40	
			borda									
			coração	41,65	22,50	0	0	0	26,54	0,21	9,10	
			Média	43,23	19,86	0	0	0	26,96	0,21	9,75	
PAM	Pulseira Amarela Médiana	2,342	elos	45,61	21,83	0	0	0	31,96	0,18	0,42	
			solda em elos	41,84	33,31	0	0	0	24,27	0,34	0,24	
			barra e bolinhas	49,7	9,23	0	0	0	33,81	0,32	6,94	
			Média	45,72	21,46	0	0	0	30,01	0,28	2,53	
CAG	Corrente Amarela Grande	8,251	geral	48,15	7,41	0	0	0	36,41	0,31	7,72	
			fecho	44,17	26,06	0	0	0	29,43	0,14	0,20	
			solda	43	19,24	0	0	0	32,07	0,35	5,33	
			Média	45,11	17,57	0	0	0	32,64	0,27	4,42	
AAV	Anel Amarelo Vários	10,603	elefante	42,54	23,46	0	0	0	31,22	0,22	2,55	
			flor	39,82	26,21	0	0	0	31,71	0,67	1,59	
			trevo	42,49	34,35	0	0	0	22,97	0,18	0,01	
			Média	41,62	28,01	0	0	0	28,63	0,36	1,38	
PAV	Pingente Amarelo Vários	6,654	N	40,52	26,11	0	0	0	31,27	0,37	1,72	
			ancora	37,05	32,69	0	0	0	29,44	0,43	0,39	
			fio	43,86	19,61	0	0	0	35,52	0,50	0,52	
			coração	56,13	15,66	0	0	0	25,06	0,42	2,74	
			Média	44,39	23,52	0	0	0	30,32	0,43	1,34	
OAV	Outro Amarelo Vários	1,682	pedaço anel	38,56	11,95	0	0	0	38,67	0,39	10,43	
			bolinha	55,09	4,20	0	0	0	34,08	0,47	6,17	
			cabochão	39,82	26,21	0	0	0	31,71	0,67	1,59	
			Média	44,49	14,12	0	0	0	34,82	0,51	6,06	
Média				46,67	19,88	0	0	0	29,32	0,34	3,78	

Tabela V.2: Resultados da pré-caracterização do grupo B pelo método MEV

Amostra	Descrição	Peso (g)	Ponto	GRUPO B							
				%Au	%Ag	%Pt	%Pd	%Rh	%Cu	%Ni	%Zn
BAG	Brinco Amarelo Grande	3,692	Geral	45,35	0,35	0	0,02	0,02	37,32	0,27	16,68
			Média	45,35	0,35	0	0,02	0,02	37,32	0,27	16,68
BAM	Brinco Amarelo Médio	6,540	Geral	44,90	9,81	0	0	0	38,32	0,34	6,62
			perfurado	48,18	0,25	0	0	0	34,44	0,14	16,99
			Média	46,54	5,03	0	0	0	36,38	0,24	11,81
BTV	Brinco Tri cor Vários	2,634	interno	63,34	5,05	0	0,01	0,01	25,21	0,81	5,57
			circulo amarelo	52,62	9,87	0	0,02	0,02	29,13	0,26	8,08
			circulo branco	33,61	8,74	0	0,01	29,40	23,24	0,24	4,75
			circulo vermelho	63,37	3,81	0	0,02	0,02	28,88	0,29	3,61
			rombo amarelo	58,10	1,17	0	0,02	0,20	32,05	0,16	8,31
			rombo branco	31,84	0,02	0	0,02	39,58	21,19	0,41	6,94
			rombo vermelho	52,25	1,80	0	0,03	0,34	35,06	0,25	10,28
Média	50,73	4,35	0	0,02	9,94	27,82	0,35	6,79			
PTG	Pulseira Tri cor Grande	13,226	amarelo	50,29	11,36	0	0	0	32,06	0,64	5,65
			branco	49,07	0,58	0	0	0	29,95	13,09	7,31
			vermelho	48,73	10,91	0	0	0	39,25	0,52	0,58
Média	49,36	7,62	0	0	0	33,75	4,75	4,51			
PTM	Pulseira Tri cor Mediana	5,274	elo amarelo	49,49	11,50	0	0,42	0,54	31,42	0,31	6,33
			elo branco	31,48	0,42	0	0,02	34,97	21,95	6,19	4,98
			gucci amarela	47,27	9,11	0	0	0	41,21	0,25	2,16
			gucci branca	45,84	0,74	0	0	0	35,83	9,06	8,53
			gucci vermelha	46,12	2,22	0	0	0	50,85	0,35	0,46
Média	44,04	4,80	0	0,09	7,10	36,25	3,23	4,49			
CAM	Corrente Amarela Mediana	5,237	geral	53,67	4,10	0	0	0	39,63	0,81	1,79
			fecho	50,59	7,04	0	0	0	36,69	0,28	5,40
Média	52,13	5,57	0	0	0	38,16	0,55	3,60			
CAP	Corrente Amarela Pequena	1,346	geral	53,76	8,32	0	0	0	35,57	0,28	2,06
			fios torcidos	51,41	9,26	0	0	0	35,72	0,27	3,34
			fios torcidos solda	29,23	27,17	0	0	0	38,06	0,53	5,00
Média	44,80	14,92	0	0	0	36,45	0,36	3,47			
CTG	Corrente Tri cor Grande	10,169	geral	56,08	5,55	0,01	0,02	0,01	29,18	1,95	7,20
			amarelo	53,99	7,69	0,01	0,29	0,31	28,91	0,37	8,43
			branco	54,21	0,54	0,01	0,01	0,70	31,01	7,79	5,74
			vermelho	56,55	3,00	0,01	0,01	0,82	37,83	0,59	1,20
Média	55,21	4,20	0,01	0,08	0,46	31,73	2,68	5,64			
CTM	Corrente Tri cor Mediana	7,077	geral	52,11	4,44	0	0	0	37,77	0,82	4,86
			amarelo	53,34	6,02	0	0	0	33,96	0,34	6,35
			branco	53,26	0,44	0	0	0	30,87	8,68	6,74
			vermelho	57,65	1,16	0	0	0	39,75	0,34	1,10
Média	54,09	3,02	0	0	0	35,59	2,55	4,76			
CTP	Corrente Tri cor Pequena	2,054	geral	56,66	9,70	0,01	0,54	0,01	28,64	0,54	3,89
			bolinhas	55,59	9,74	0,01	0,41	0,67	27,32	0,85	5,42
			amarelo	58,47	11,61	0,01	0,35	0,44	24,43	0,78	3,92
			branco	40,75	1,22	0,01	0,01	23,15	23,36	5,64	5,87
			vermelho	55,56	3,98	0,01	0,75	0,75	37,03	0,70	1,22
			corrente branca	54,38	2,65	0,01	0,01	20,24	15,05	3,93	3,73
Média	53,57	6,48	0,01	0,35	7,54	25,97	2,07	4,01			
Média				48,78	5,64	0	0,08	3,57	31,98	1,76	5,50

Com os resultados desta primeira caracterização foi possível planejar uma caracterização física e química mais detalhada de cada amostra de sucata de jóias.

5.1.1 Caracterização Física

Limalhas de amostras homogeneizadas dos grupos A e B foram caracterizadas fisicamente pelos métodos de DRX, FRX e MEV para identificar os metais e determinar os seus teores presentes em cada amostra. Na Tabela V.3 é apresentado um resumo dos resultados da caracterização física. Os arquivos com os resultados completos da caracterização física encontram-se no Anexo 10-3 desta dissertação de mestrado.

Tabela V.3: Resultados obtidos para a caracterização das amostras de limalhas dos grupos A e B

Amostra	DRX	FRX	MEV
A			56,48% Au
		Abundante: Au, Ag, Cu	24,59% Cu
	AuCu ₃	Médio: nenhum	13,05% Ag
	Au ₂₂ Cu ₃₃ Zn ₄₅	Baixo: Sn, Zn, Rb	4,77% Zn
	(AgCu)Zn ₄	Traço: Se, Si, Ni, Fe, Ti,	0,94% Ni
	AuSn	Ca, S, P, Mg, Co, Pt, Pd,	0,15% Sn
	Pb	0,02% Cd	
			0,01% Rb
B			56,38% Au
		Abundante: Au, Ag, Cu	30,13% Cu
	AuCu ₃	Médio: nenhum	6,89% Ag
	Au ₂₂ Cu ₃₃ Zn ₄₅	Baixo: Sn, Zn, Rb	4,90% Zn
		Traço: Se, Si, Ni, Fe, Ti,	1,47% Ni
		Ca, K, S, P, Mg, Co, Pt, Pd,	0,19% Sn
	Pb	0,02% Cd	
			0,01% Rb

Os resultados, de uma forma geral, mostram que as amostras A e B são similares, apresentando uma pequena diferença nos valores dos teores dos metais que conformam a liga. No difratograma mostrado na Figura 5-1 observa-se que ambas as amostras apresentam perfis semelhantes. A amostra A, assim como a amostra B possuem as espécies AuCu₃ e Au₂₂Cu₃₃Zn₄₅, indicando que ambas as amostras contêm Au, Cu e Zn entre os principais metais que formam a liga. A amostra A contém também as espécies (AgCu)Zn₄ e AuSn, mostrando que esta amostra possui um teor maior de prata em comparação com a amostra B.

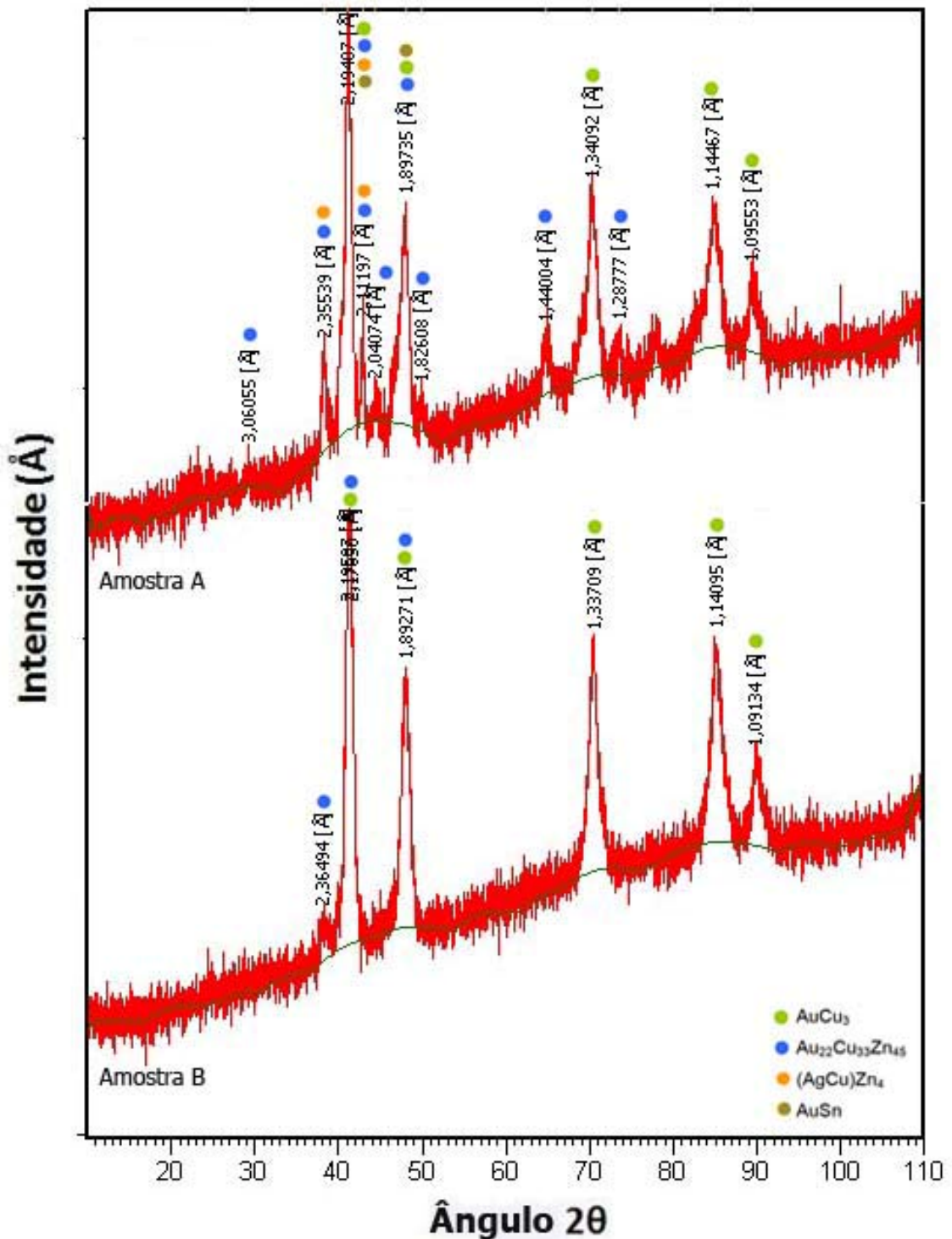


Figura 5-1: Difratoformas de raios-X para as amostras A e B

Segundo a FRX, as ligas de ambas as amostras possuem Au, Ag e Cu em altos teores, não possuem nenhum metal com teor médio e Sn, Zn e Rb em baixos teores. Estes resultados foram confirmados com o uso do MEV que identificou os principais metais na liga sendo Au, Ag, Cu, Zn, Sn e Ni, e que as ligas não contêm Cd nem Rb.

Para a amostra A, os teores são 56,48% Au, 24,59% Cu, 13,05% Ag, 4,77% Zn, 0,94% Ni e 0,15% Sn. Para a amostra B tem-se 56,38% Au, 30,13% Cu, 6,89% Ag, 4,90% Zn, 1,47% Ni e 0,19% Sn. A Figura 5-2 mostra microfotografias das amostras A e B, as quais por se encontrar como limalhas não permitem observar a morfologia das ligas. O aumento das microfotografias é de 18 vezes.

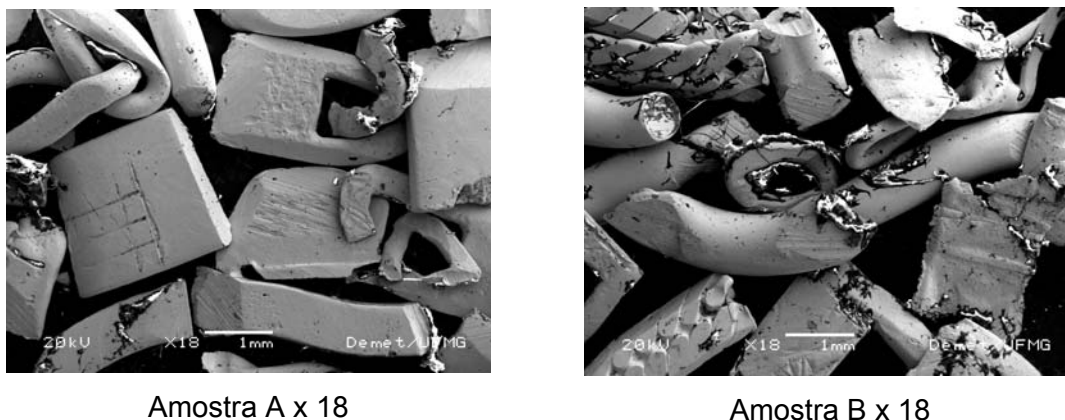


Figura 5-2: Microfotografias das amostras A e B pelo método MEV

5.1.2 Caracterização Química

A caracterização química dos licores da lixiviação com HNO_3 e com água régia foi realizada por espectrometria de absorção atômica (AA). Esta caracterização visou determinar a concentração de metais solubilizados presentes em solução aquosa. A escolha dos metais para a análise por espectrometria de absorção atômica baseou-se nos metais determinados na caracterização física. Os resultados obtidos na caracterização química (teores de Au, Ag e Cu) foram empregados posteriormente para determinar os percentuais de extração destes metais no licor da fase de lixiviação das amostras na rota hidrometalúrgica empregada. Os resultados são mostrados na Tabela V.4.

Tabela V.4: Resultados da caracterização química dos grupos A e B por AA

Amostra	Au	Ag	Cu	Zn	Ni	Fe	Pb	Sn
A	45,39%	16,84%	35,91%	9,18%	0,13%	0,03%	0,01%	0%
B	46,71%	3,90%	39,92%	10,54%	1,13%	0,03%	0%	0%

Na Tabela V.4 observou-se que ambas as amostras contêm teores similares dos metais determinados na liga, à exceção da Ag, comprovando-se que a amostra A tem um teor acima de 10% Ag (16,84% Ag) e a amostra B um teor abaixo de 10% (3,90%). Com esta caracterização química definiu-se que os principais metais que formam as ligas de ambas as amostras são Au, Ag e Cu. As amostras A e B contêm também Zn e Ni, ambos os metais empregados na elaboração das ligas de jóias de 10K. Embora o Fe seja um metal considerado como impureza e que poderia estar presente pelo uso do alicate no corte das limalhas, apresentou em ambas as amostras um teor de apenas 0,03%.

5.2 LIXIVIAÇÃO DAS AMOSTRAS

A metodologia de lixiviação empregada consistiu de uma lixiviação inicial das limalhas de amostras homogeneizadas dos grupos A e B com HNO_3 para extrair a prata, seguida de uma lixiviação com água régia para extrair o ouro do resíduo sólido da etapa anterior. No capítulo Metodologia (item 4.2.3) foram descritos os procedimentos adotados.

5.2.1 Lixiviação com HNO_3

A primeira fase da abordagem hidrometalúrgica adotada nesta dissertação de mestrado consistiu de uma lixiviação inicial das limalhas das amostras de sucata de jóias empregando uma solução aquosa de HNO_3 concentrado com o objetivo de extrair a prata. Com isto, podem-se obter menores tempos de lixiviação com água régia do resíduo sólido de ouro da lixiviação com HNO_3 e possibilita obter metais com teores mais elevados de pureza na etapa posterior de recuperação metálica.

Os parâmetros de lixiviação tempo de lixiviação, temperatura da solução de lixiviação e relação sólido/líquido (mantendo-se a massa de amostra constante) foram avaliados em função do percentual de extração de prata. A avaliação da influência destes parâmetros sobre a extração da prata contida nas amostras possibilitou determinar as condições ótimas para a máxima extração deste metal.

5.2.1.1 Caracterização dos Produtos de Lixiviação

Na lixiviação com HNO_3 obtiveram-se três produtos: (a) licor de lixiviação que continha os metais solubilizados da amostra, (b) prata precipitada na forma de AgCl e (c) resíduo sólido de ouro.

Amostras do licor gerado em cada experimento foram encaminhadas para análise química por espectrometria de absorção atômica (AA), visando determinar a concentração de ouro, prata e cobre que são os metais com maior teor na liga. Os experimentos foram realizados seguindo a matriz de blocos de experimentos (vide Tabela IV.8 do capítulo Metodologia). Um resumo dos resultados para as amostras A e B é apresentado na Tabela V.5. Os resultados completos são apresentados no Anexo 10-4.

A amostra A (com teor de Ag acima de 10%) apresentou teores de prata solubilizados no licor de lixiviação numa faixa de 60,46 a 100% e a amostra B (com teor de Ag abaixo de 10%) de 70,82 a 100%. A amostra B apresentou maiores percentuais de lixiviação. Para a amostra A, os menores percentuais de extração de prata foram obtidos pelo experimento 6 (efeito dado pela temperatura e a relação S/L) e os maiores pelo experimento 5 (efeito da relação S/L), obtendo-se neste último 100% de extração da prata, tanto para o teste original (A1-5) como para o seu duplicado (A2-5). Isto mostrou que ao aumentar a temperatura, o percentual de extração da prata diminui, já que a relação S/L se vê influenciada pelo aumento da evaporação do HNO_3 concentrado, diminuindo, assim, o volume.

Para a amostra B, os menores teores de extração de prata foram obtidos pelo experimento 5 (efeito da relação S/L) e os maiores pelo experimento 4 (efeito da temperatura e do tempo) onde se obteve 100% de extração para ambos os testes (B1-4 e B2-4). Onde também se observou que a temperatura e o tempo têm influência no percentual de extração da prata. O gráfico da Figura 5-3 mostra os resultados obtidos para a amostra A e a amostra B. Os resultados experimentais mostraram que o ouro praticamente não reagiu com HNO_3 .

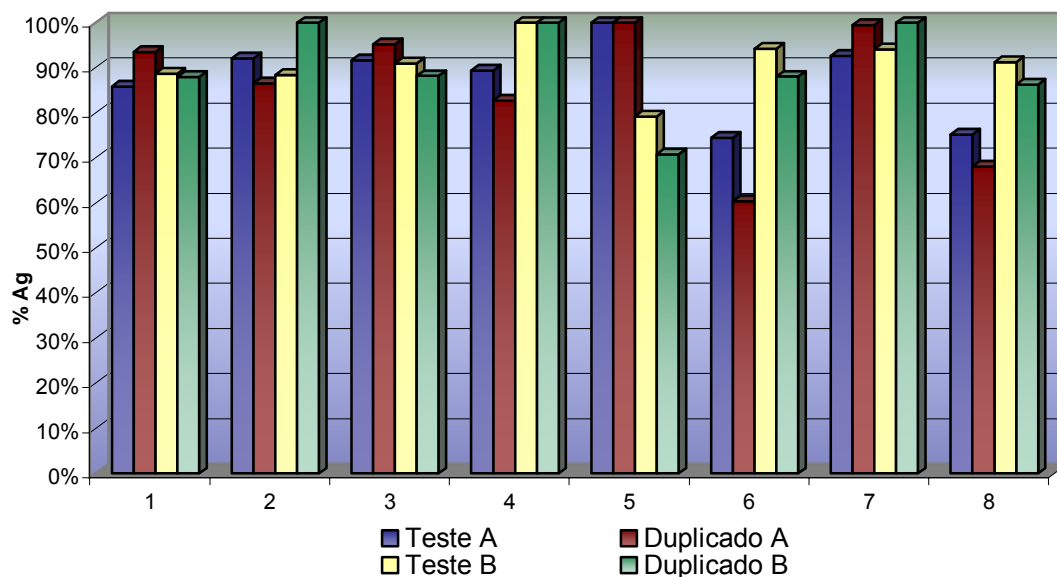


Figura 5-3: Teores de prata solubilizados no licor de lixiviação com HNO_3 para as amostras A e B

Tabela V.5: Resultados dos licores da lixiviação com HNO_3 para a amostra A e B

Variáveis						Au		Ag		Cu	
Amostra	Exp	A Temperatura (°C)	B Tempo (min)	C Rel S/L (g/L)	Efeito	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)
A	1	25	60	12,5	i	2,63	2,87	85,82	93,58	48,78	73,47
	2	60	60	12,5	A	3,08	2,65	92,08	86,57	66,77	81,26
	3	25	120	12,5	B	2,81	2,91	91,69	95,28	51,64	75,55
	4	60	120	12,5	AB	2,73	2,53	89,47	82,76	72,88	77,73
	5	25	60	25	C	3,17	3,10	100,00	100,00	42,83	57,30
	6	60	60	25	AC	2,34	1,85	74,51	60,46	76,71	58,33
	7	25	120	25	BC	2,91	3,05	92,74	99,54	52,70	74,90
	8	60	120	25	ABC	2,32	2,08	75,20	68,14	66,11	74,55
B	1	25	60	12,5	i	0,60	0,62	88,70	87,94	51,92	72,51
	2	60	60	12,5	A	0,59	0,72	88,38	100,00	97,54	96,45
	3	25	120	12,5	B	0,69	0,59	90,98	88,22	81,55	93,05
	4	60	120	12,5	AB	0,69	0,68	100,00	100,00	93,63	97,36
	5	25	60	25	C	0,54	0,48	79,22	70,82	48,80	87,55
	6	60	60	25	AC	0,65	0,60	94,21	88,07	78,46	92,05
	7	25	120	25	BC	0,69	0,75	94,06	100,00	74,58	77,92
	8	60	120	25	ABC	0,63	0,59	91,24	86,25	88,18	93,42

(R₁ e R₂ são respostas duplicadas)

Caracterizaram-se por DRX e MEV os resíduos sólidos de ouro e prata de dois experimentos por apresentar condições opostas: o experimento 4 (60°C, 120min e 40ml de HNO₃) e o experimento 5 (25°C, 60min e 20ml de HNO₃). Em ambas as amostras, o experimento 5 apresentou maior resíduo de ouro sólido em comparação com o experimento 4. Na amostra A, vale a pena mencionar que o licor de lixiviação do experimento 5 apresentou o maior percentual de extração da prata, sendo que o resíduo sólido de ouro deste experimento apresentou a maior massa.

Na amostra A, foram caracterizados os produtos dos testes A1-4 e A2-5 e na amostra B os produtos dos testes B1-4 e B1-5. As microfotografias dos resíduos sólidos de ouro da lixiviação com HNO₃ são mostradas na Figura 5-5, enquanto a Figura 5-7 mostra as microfotografias do AgCl precipitado. Na Tabela V.6 e Tabela V.7 são apresentados um resumo dos resultados da caracterização dos produtos sólidos da lixiviação com HNO₃. Os resultados completos da caracterização encontram-se no Anexo 10-4.

Tabela V.6: Resultados da caracterização do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO₃

Resíduo	Amostra	Peso (g)	DRX	MEV					
				%Au	%Ag	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn
Au	A1-4	0,229	Au ₃ Cu Au _{0,5} Cu _{0,3} Ni _{0,2} Zn _{0,07}	97,81	0,25	0,17	0,80	0,42	0,54
	A2-5	0,306	Au ₃ Cu	94,59	2,88	0,21	1,92	0,39	0,02
	B1-4	0,220	Au ₃ Cu	94,81	0,66	0,21	2,18	0,32	0,39
	B1-5	0,331	Au ₃ Cu	94,57	1,17	0,10	3,62	0,23	0,31

Para o resíduo sólido de ouro, a análise por DRX indicou que as quatro amostras são formadas por Au₃Cu e apenas a amostra A1-4 contem Au_{0,5}Cu_{0,3}Ni_{0,2}Zn_{0,07}. A Figura 5-4 mostra os difratogramas de raios-X dos resíduos sólidos de ouro da lixiviação com HNO₃.

Como se observa nos resultados, o experimento 4 (testes A1-4 e B1-4), que apresentou a menor massa de resíduo sólido de ouro resultante, apresenta um maior teor de ouro em comparação com os resultados do experimento 5. Observa-se também que, depois da lixiviação com HNO₃, os teores originais de ouro da liga aumentaram de 46% a 95%, aproximadamente, diminuindo significativamente os teores de Ag e Cu. Com isto se atinge o objetivo da lixiviação inicial com HNO₃. As

microfotografias dos resíduos sólidos de ouro da lixiviação com HNO_3 são mostradas na Figura 5-5, com aumentos de 50, 300 e 700 vezes.

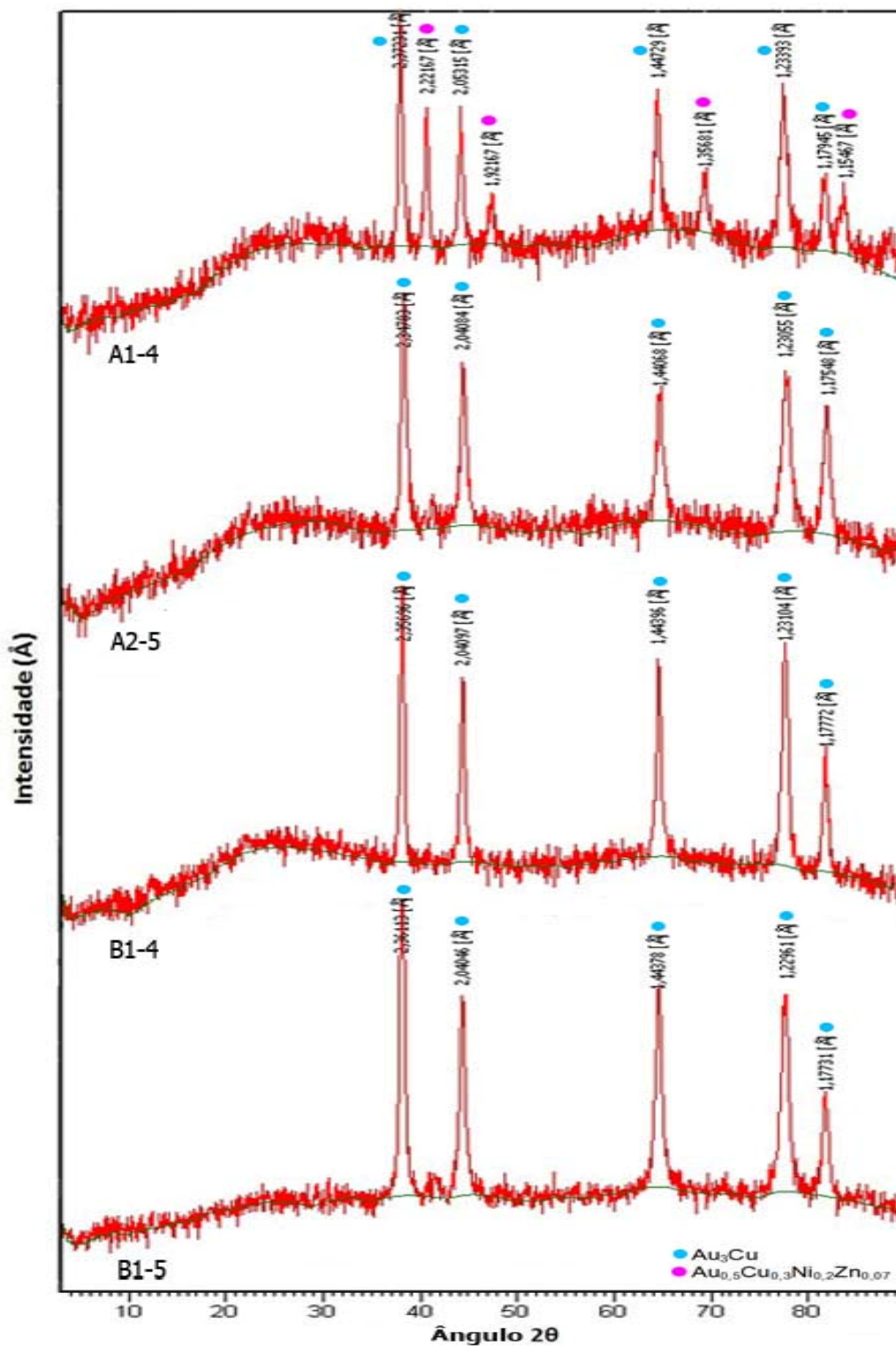
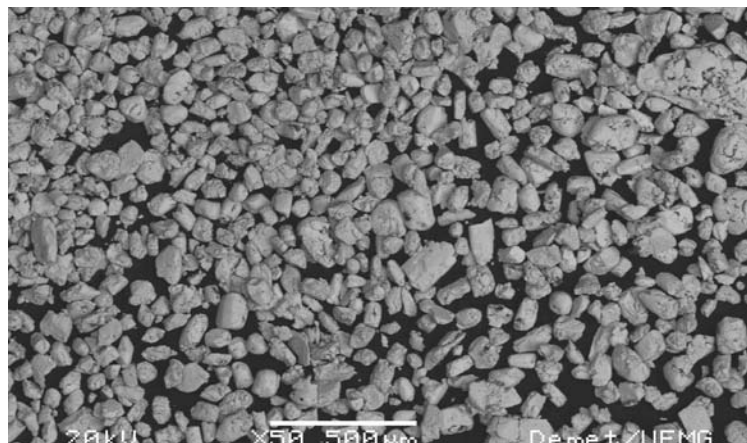
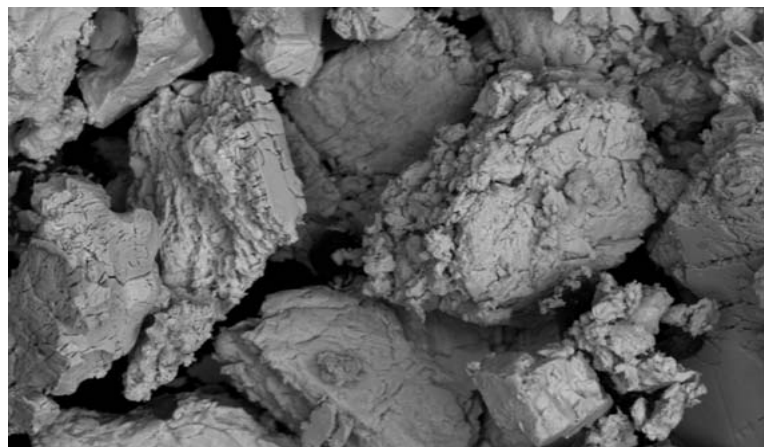


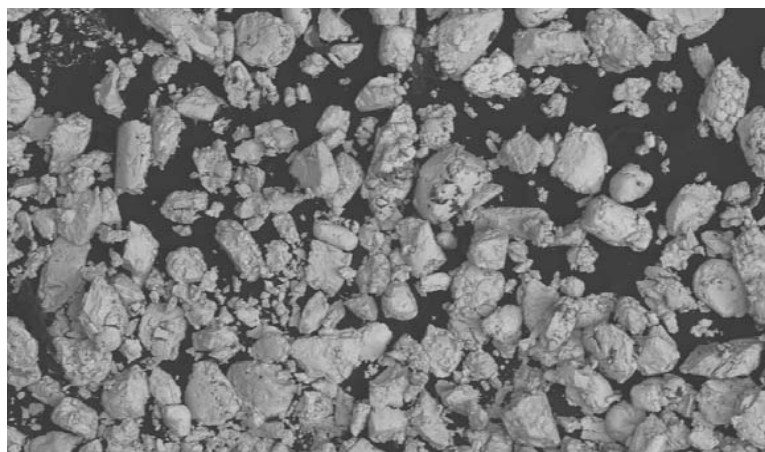
Figura 5-4: Difratomogramas de raios-X da caracterização do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO_3 das amostras A e B



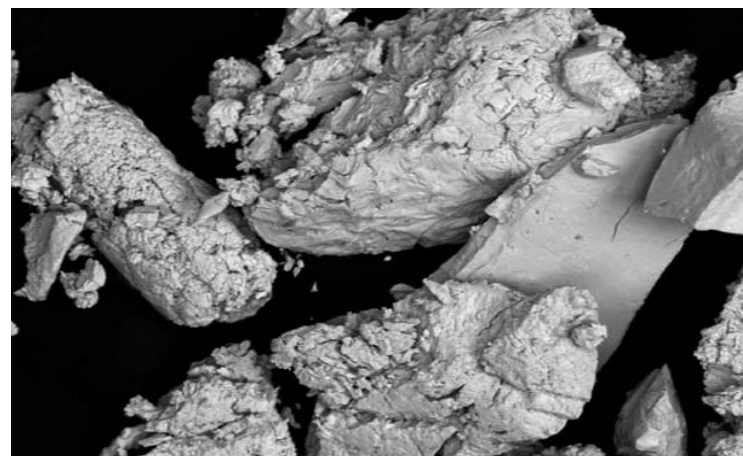
Amostra A1-4 Au x 50



Amostra A2-5 Au x 700



Amostra B1-4 Au x 50



Amostra B1-5 Au x 300

Figura 5-5: Microfotografias dos resíduos de ouro sólido da lixiviação com HNO_3

Tabela V.7: Resultados da caracterização do AgCl precipitado resultante da lixiviação com HNO₃

Resíduo	Amostra	DRX	MEV						
			%Au	%Ag	%Cl	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn
AgCl	A1-4	AgCl	7,12	67,85	22,52	0,04	0,97	0,73	0,77
	A2-5	AgCl	4,55	71,18	22,80	0,03	0,56	0,45	0,43
	B1-4	AgCl	5,61	57,81	19,35	0,32	0,72	0,65	0,70
	B1-5	AgCl	3,82	59,25	19,00	0,56	0,50	0,28	0,50

Para o precipitado obtido, a partir do licor de lixiviação com HNO₃ e através da adição de NaCl, a análise por DRX indicou que as quatro amostras são formadas unicamente por AgCl, confirmando o resultado esperado. A Figura 5-6 mostra os difratogramas de raios-X para as quatro amostras mencionadas.

Os resultados do MEV mostraram que os teores de prata das amostras do grupo A (67,85% e 71,18%) são maiores do que os teores de prata das amostras do grupo B (57,81 e 59,25%). Os resultados mostraram que, junto com a Ag, outros metais precipitaram sob a forma de cloretos. Observou-se que os teores de prata do experimento 5 foram maiores do que os teores de prata do experimento 4, em ambas as amostras. A Figura 5-6 mostra as microfotografias dos precipitados de AgCl obtidos a partir do licor de lixiviação com HNO₃. Para se obter uma melhor imagem, as microfotografias foram geradas por elétrons secundários e com aumentos de 2000 e 5000 vezes. Os precipitados de AgCl apresentaram a forma de pequenos grãos aglomerados.

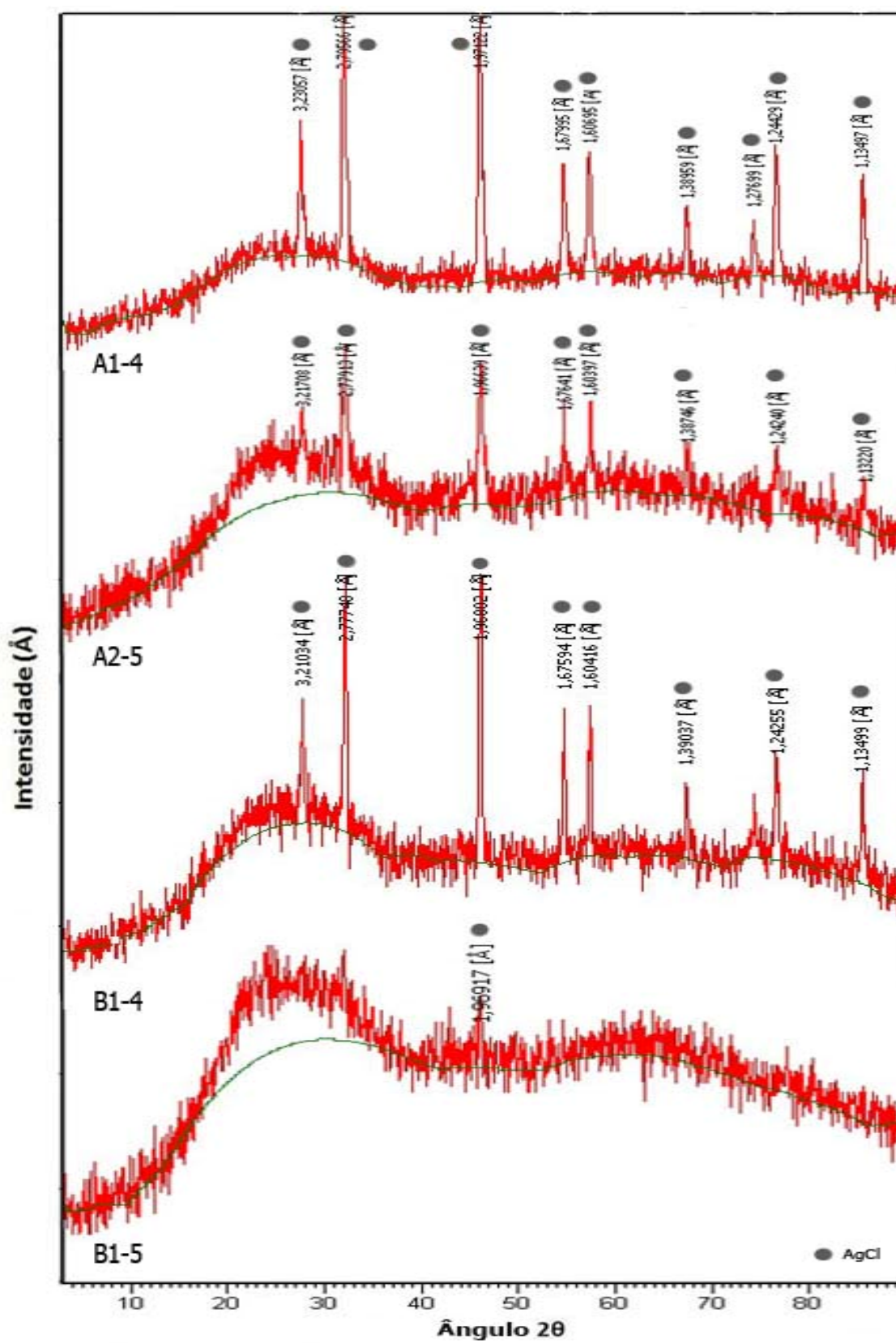
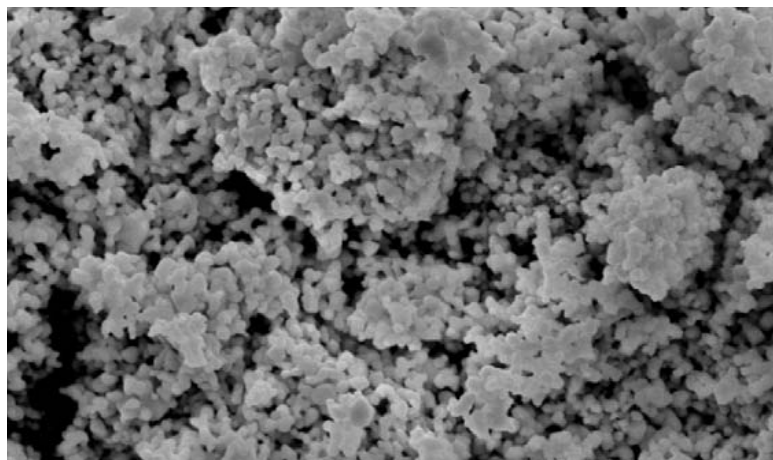
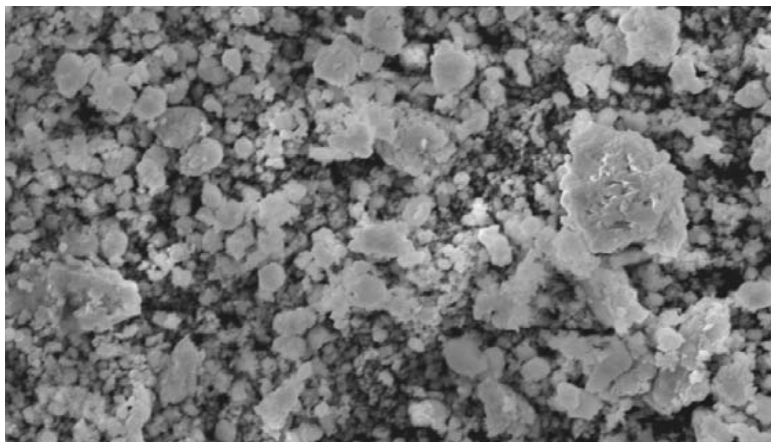


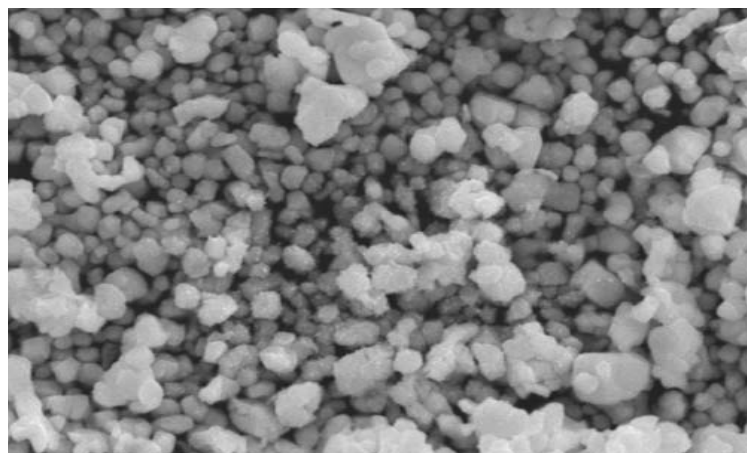
Figura 5-6: Difractogramas de raios-X da caracterização do AgCl da lixiviação com HNO_3 para as amostras A e B



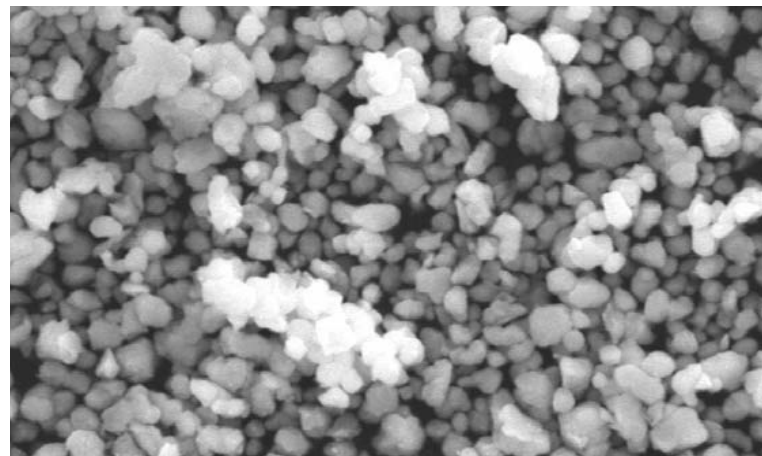
Amostra A1-4 AgCl x 2000 (SEI)



Amostra A2-5 AgCl x 2000 (SEI*)



Amostra B1-4 AgCl x 5000 (SEI)



Amostra B2-5 AgCl x 5000 (SEI)

Figura 5-7: Microfotografias dos precipitados de AgCl resultantes do licor de lixiviação com HNO_3

*SEI: Nome derivado do inglês que significa Imagem de Elétrons Secundários

5.2.1.2 Caracterização dos Produtos da Lixiviação nas Condições Ótimas

Nas condições ótimas de lixiviação com HNO_3 , as quais serão abordadas no item 5.2.1.3.2, obtiveram-se dois produtos: (a) licor de lixiviação e (b) resíduo sólido de ouro. A prata não foi precipitada na forma de AgCl , com o objetivo de ter um valor mais real na análise do teor de prata solubilizada no licor de lixiviação.

Amostras do licor gerado nas condições ótimas de cada amostra foram encaminhadas para análise química por espectrometria de absorção atômica, visando determinar a concentração de prata e cobre, os quais são os metais com maior teor na liga. Um resumo dos principais resultados obtidos para ambas as amostras é mostrado na Tabela V.8. Os resultados completos encontram-se no Anexo 10-5.

Tabela V.8: Resultados dos licores da lixiviação com HNO_3 nas condições ótimas

Variáveis Amostra	A		B		C		Au		Ag		Cu	
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rel S/L (g/L)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	
A	42	91	15,5	0	0	100,00	90,13	96,86	100,00			
B	43	128	12,8	0	0	100,00	100,00	100,00	100,00			

(R₁ e R₂ são respostas duplicadas)

Em ambas as amostras, não houve lixiviação de ouro e isto apenas confirma que este metal não reage com o HNO_3 . Para a amostra A se obteve, para o teste original, 100% de lixiviação da prata e, no duplicado, 90,13%. No entanto, para a amostra B em ambos os testes se obteve 100% de lixiviação da prata. Estes resultados confirmam que as condições nas quais foram realizados os testes, a extração da Ag na lixiviação com HNO_3 foi otimizada. Juntamente com a extração da prata, se conseguiu otimizar também a extração do Cu com percentuais de 100%.

O resíduo sólido de ouro obtido da lixiviação nas condições ótimas foi caracterizado por DRX e MEV. O objetivo foi identificar os metais presentes, determinar qualitativamente os seus teores e, assim, determinar também a pureza do resíduo obtido. Realizou-se um teste com seu duplicado para cada amostra, sendo denominadas como AO-2 e AO-3 para a amostra A e OB-2 e OB-3 para a amostra B. Na DRX obteve-se que a amostra A continha Au_3Cu e Au, e a amostra B, além de

apresentar estas duas espécies, o teste OB-2 apresentou também $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ em menor quantidade (vide Figura 5-8).

Segundo os resultados obtidos a partir do método MEV, obteve-se um teor médio de ouro de 96,76% para a amostra A e 96,05% para a amostra B. Em ambos os casos, equivale a uma quilatagem, aproximada, de 23k que representa uma pureza de alta qualidade. Ao comparar os resultados apresentados na Tabela V.6 (Resultados da caracterização do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO_3) com os resultados da Tabela V.9 nas condições ótimas, observa-se que o teor de Au aumenta, e os teores de Ag e Cu se reduzem em ambas as amostras, respectivamente. Isto mostra, mais uma vez, que a extração da prata e do cobre foi otimizada. Na Figura 5-9 apresentam-se microfotografias do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO_3 , nas condições ótimas, com um aumento de 50 vezes.

Tabela V.9: Resultados da caracterização pelo método MEV do Au no resíduo sólido da lixiviação com HNO_3 nas condições ótimas

Amostra	OA-2	OA-3	OB-2	OB-3
	Au_3Cu	Au_3Cu	Au_3Cu	Au_3Cu
DRX	Au	Au	Au $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$	Au
	Au: 95,86%	Au: 97,66%	Au: 96,65%	Au: 95,39%
	Ag: 1,65%	Ag: 1,07%	Ag: 1,14%	Ag: 1,26%
	Sn: 0,62%	Sn: 0,45%	Sn: 0,63%	Sn: 0,69%
MEV	Cu: 1,53%	Cu: 0,61%	Cu: 1,30%	Cu: 2,38%
	Ni: 0,33%	Ni: 0,20%	Ni: 0,28%	Ni: 0,26%
	Zn: 0,02%	Zn: 0,01%	Zn: 0,02%	Zn: 0,01%
Quilatagem	23,01	23,44	23,20	22,89

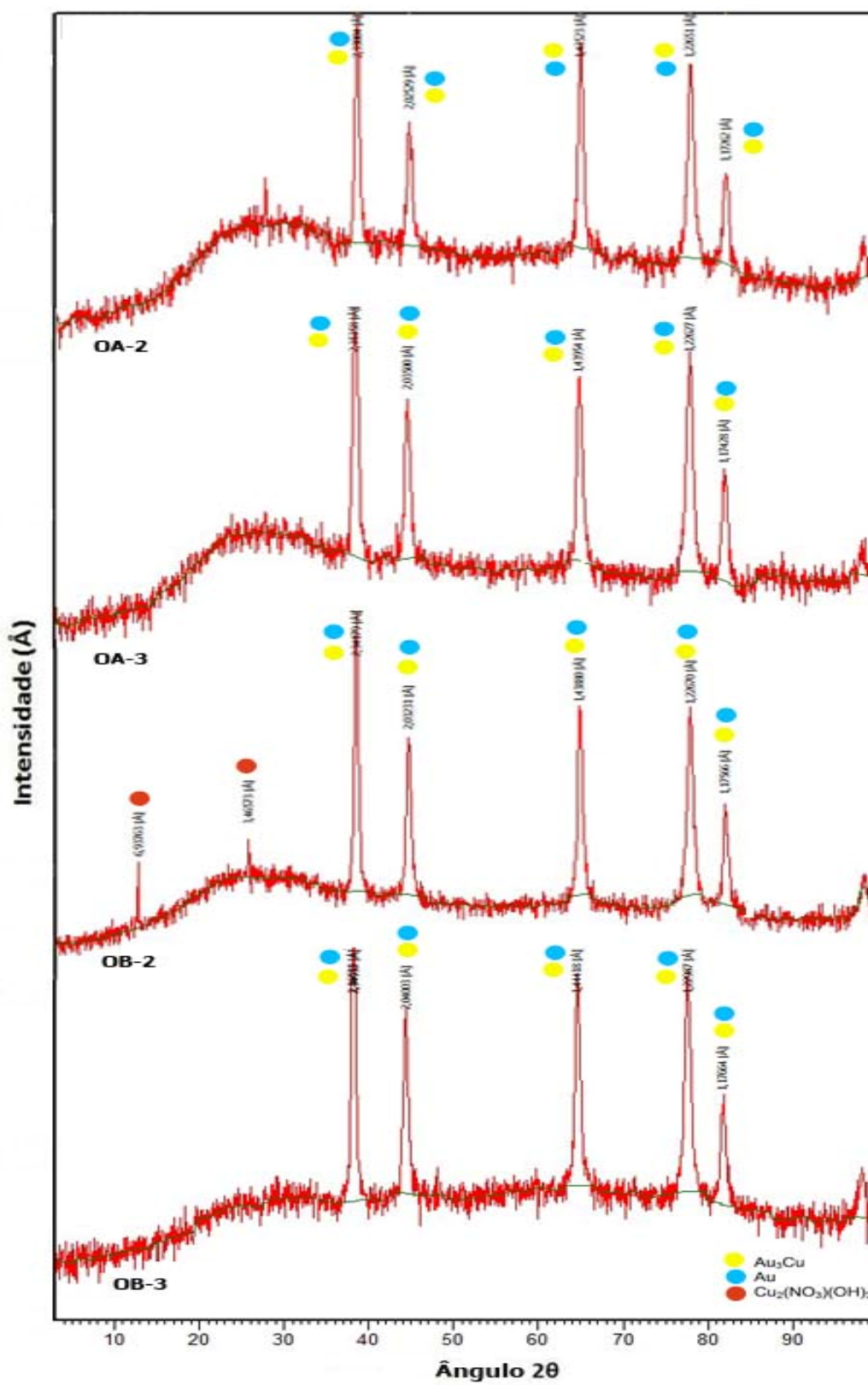
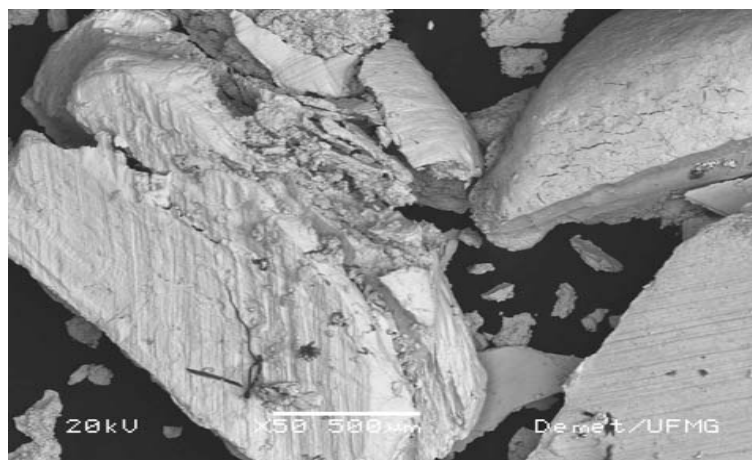
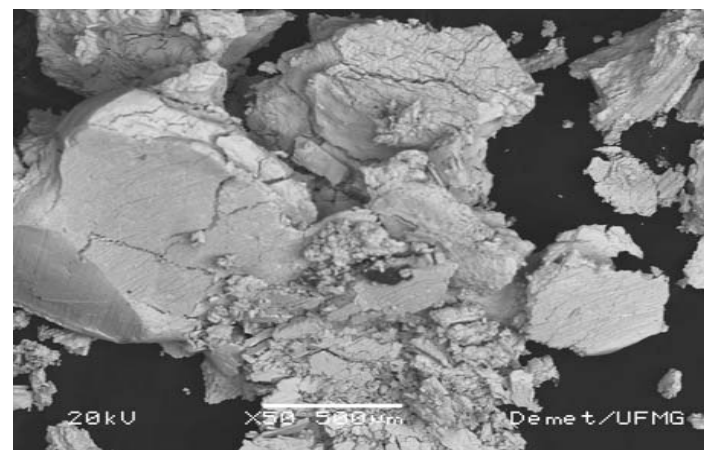


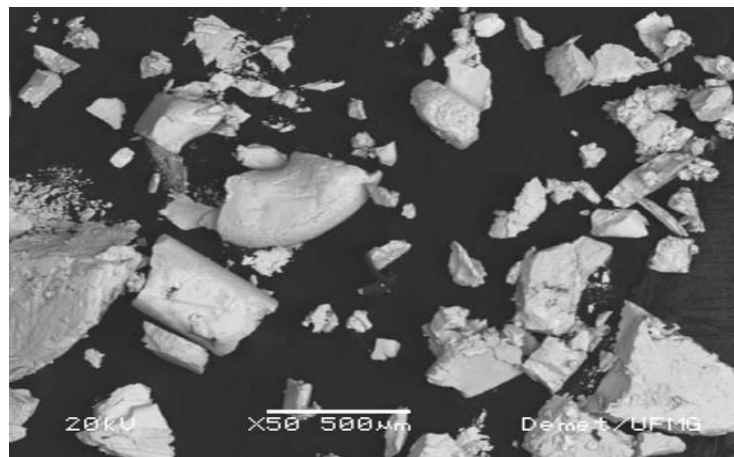
Figura 5-8: Difrato gramas de raios-X da caracterização do Au sólido da lixiviação com HNO₃ nas condições ótimas para as amostras A e B



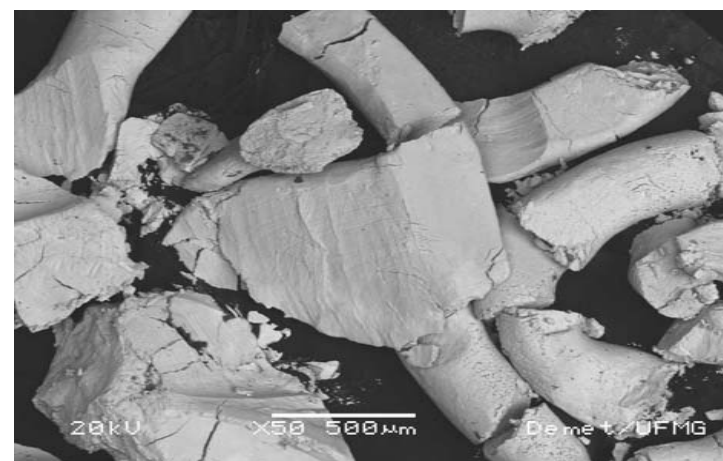
Amostra OA-2 x 50



Amostra OA-3 x 50



Amostra OB-2 x 50



Amostra OB-3 x 50

Figura 5-9: Microfotografias dos resíduos de ouro da lixiviação com HNO_3 nas condições ótimas

5.2.1.3 Abordagem Estatística

5.2.1.3.1 Método Fatorial Completo a Dois Níveis

Foram avaliadas a influência da temperatura da solução de lixiviação (variável A), o tempo de lixiviação (variável B), e a relação sólido/líquido (variável C), mantendo-se a massa de amostra constante. A partir dos resultados obtidos (Tabela V.5), a influência de cada variável e suas interações sobre a resposta experimental foi avaliada.

Partindo-se dos resultados experimentais de extração de prata, foram executadas as etapas de desenvolvimento estatístico pelo Método Fatorial Completo e Replicado através da construção do Algoritmo de Yates. Este procedimento, conforme apresentado no item 4.2.3.1.5 do capítulo de Metodologia, permitiu obter o grau de significância de cada uma das variáveis e de suas interações, como mostra a Tabela V.10 para ambas as amostras.

A significância estatística é encontrada na tabela do Teste t de Student (vide Anexo 10-1), empregando o número de experimentos (oito) que equivale ao número total de graus de liberdade do planejamento experimental e com um grau de confiança de 95%. Se o valor do Teste t de Student calculado for maior do que o valor tabelado (2,306), conclui-se que a influência da variável ou da interação das variáveis é significativa ao nível de 95% de confiança.

Baseado na coluna de diferença média (DM), para a amostra A, a única variável que tem influência na resposta experimental é a temperatura (variável A). Para a amostra B a ordem decrescente de influência na resposta experimental é dada por: tempo (variável B) e temperatura (variável A). O sinal positivo da coluna de diferença média indica que a resposta ou resultado do experimento aumenta ao passar do seu nível inferior para o nível superior e, por outro lado, o sinal negativo indica que a resposta ou resultado do experimento diminui ao passar do seu nível superior para o nível inferior. Dessa forma, para aumentar a extração de prata na lixiviação com HNO_3 , para a amostra A, deve-se diminuir a temperatura, e para a amostra B deve-se aumentar o tempo de lixiviação e a temperatura.

Tabela V.10: Algoritmo de Yates da lixiviação de prata com HNO₃ para as amostras A e B

Amostra	Exp	Efeito	R ₁ +R ₂	Y-1	Y-2	Y-3	DM	(R ₁ -R ₂)	(R ₁ -R ₂) ²	σ _u	τ _{cal}	Significância
A	1	i	179,40	358,04	717,24	1387,82	173,48	-7,75	60,09	5,48	66,04	-
	2	A	178,65	359,20	670,58	-129,46	-16,18	5,51	30,38	3,90	-6,16	Sim
	3	B	186,97	334,97	-15,49	1,79	0,22	-3,58	12,83	2,53	0,09	Não
	4	AB	172,23	335,61	-113,97	2,10	0,26	6,71	45,03	4,75	0,10	Não
	5	C	200,00	-0,75	1,15	-46,66	-5,83	0	0	0	-2,22	Não
	6	AC	134,97	-14,74	0,64	-98,47	-12,31	14,05	197,27	9,93	-4,69	Sim
	7	BC	192,27	-65,03	-13,99	-0,51	-0,06	-6,80	46,25	4,81	-0,02	Não
	8	ABC	143,34	-48,94	16,09	30,08	3,76	7,06	49,79	4,99	1,43	Não
B	1	i	176,64	365,02	744,21	1448,08	181,01	0,75	0,56	0,53	81,99	-
	2	A	188,38	379,19	703,87	48,21	6,03	-11,62	135,06	8,22	2,73	Sim
	3	B	179,19	332,32	32,54	53,40	6,68	2,76	7,64	1,95	3,02	Sim
	4	AB	200,00	371,55	15,67	-39,73	-4,97	0	0	0	-2,25	Não
	5	C	150,04	11,74	14,18	-40,34	-5,04	8,41	70,68	5,94	-2,28	Não
	6	AC	182,28	20,81	39,23	-16,87	-2,11	6,14	37,74	4,34	-0,96	Não
	7	BC	194,06	32,24	9,07	25,05	3,13	-5,94	35,33	4,20	1,42	Não
	8	ABC	177,49	-16,56	-48,80	-57,87	-7,23	4,99	24,95	3,53	-3,28	Sim

Os resultados da Tabela V.10, para a amostra A, indicam que, para a extração da prata na lixiviação com HNO_3 , a variável A e a interação e AC exercem, em ordem decrescente, influência significativa sobre a resposta experimental, com um grau de confiança superior a 95%. Para a amostra B, a interação ABC e as variáveis B e A exercem influência significativa sobre a resposta experimental. Destas, A e AC (na amostra A) e ABC (na amostra B), apresentam valores negativos de diferença média. Isto significa que uma diminuição nos seus níveis experimentais implicará em um aumento na extração de prata. Além disso, na amostra B, as variáveis B e A oferecem uma contribuição positiva no percentual de extração de prata. Isso significa que um aumento simultâneo do tempo de lixiviação e da temperatura implica em maiores percentuais de extração de prata.

Na amostra A, embora a variável A e a interação AC tenham significância na extração da prata, a variável C (relação sólido/líquido) tomada isoladamente não apresentou significância. Isto foi verificado pela técnica do Yates inverso (segundo é explicado na Tabela IV.6 do capítulo de Metodologia) para a interação AC, como se apresenta na Tabela V.11. Nesta Tabela V.11 observa-se que, para se ter um maior valor da resposta experimental, a partir do efeito da interação das variáveis A e C, deve-se manter a variável C no nível superior e a variável A no nível inferior. Isto se explica porque ao aumentar a temperatura, a relação S/L se vê afetada pela diminuição do volume do reagente devido à evaporação.

Tabela V.11: Análise da interação AC na lixiviação com HNO_3 da amostra A

Efeito	DM	Y-1	Y-2	Y-2/2
AC	-12,31	-18,14	139,15	69,58
C	-5,83	157,30	196,14	98,07
A	-16,18	6,48	175,44	87,72
T	173,48	189,66	183,18	91,59

Variáveis	C (Rel S/L)	
A ()	Níveis	12,5g/L 25g/L
	25 °C	91,59 98,07
	60 °C	87,72 69,58

Na amostra B, as variáveis A e B exerceram isoladamente um efeito positivo sobre a resposta experimental. No entanto, a interação AB não apresentou significância, mas quando a variável C (que isolada não tem significância) é adicionada, a interação ABC exerce um efeito negativo. Embora a amostra A contenha um maior teor de prata em

comparação com a amostra B, esta amostra contém mais metais na liga por ser formada por sucata de ouro tri-cor. Isto pode explicar porque a lixiviação da prata com a amostra B depende de um maior número de variáveis, as quais, segundo o sinal da coluna de DM, ainda devem ter seus níveis experimentais aumentados para maximizar a extração da prata.

5.2.1.3.2 Otimização Estatística

As condições experimentais ótimas para a lixiviação de prata com HNO_3 através do uso do Método Estatístico do Passo Ascendente puderam ser determinadas a partir dos resultados obtidos com a construção do Algoritmo de Yates. A simples análise dos valores de diferença média (DM), calculada através dos dados da última coluna desse algoritmo, forneceram os passos que devem ser adotados para a otimização dos resultados experimentais.

De acordo com os valores da diferença média (DM) mostrados na Tabela V.10, para se aumentar o percentual de extração de prata, na amostra A, deve-se diminuir a temperatura e na amostra B deve-se aumentar o tempo e a temperatura. Estes aspectos foram levados em consideração na aplicação do Método Estatístico do Passo Ascendente, descrito no item 4.2.3.1.5 do capítulo Metodologia, que visou determinar as condições experimentais ótimas para maximizar a extração de prata na etapa de lixiviação com HNO_3 .

O primeiro critério para aplicação do método em questão foi identificar a limitação tecnológica das variáveis, especialmente, da variável de maior significância na resposta experimental. Por imposição tecnológica, a variação mínima para a temperatura é 5°C , isto é, podia se obter uma precisão de 5°C na medição da temperatura. Na Tabela V.12 apresenta-se os resultados do método de otimização para ambas as amostras, e a explicação de como estes foram obtidos apresenta-se na Tabela IV.7 do capítulo de Metodologia.

Tabela V.12: Método de otimização do passo ascendente para a lixiviação da prata com HNO_3

Amostra	Variável	Resposta	DM	Variação	Passo	Influência na Resposta
A	A	↓	-16,18	0,143	0,143	2,312
	B	↑	0,22	-0,119	0,002	0
	C	↓	-5,83	0,644	0,051	0,300
					A+B+C	3
B	A	↑	6,03	0,143	0,143	0,861
	B	↑	6,68	9,494	0,158	1,056
	C	↓	-5,04	-1,494	-0,120	0,603
					A+B+C	3

A projeção da resposta estatística foi iniciada pela atribuição de metade do valor da diferença média (DM) do experimento onde todas as variáveis apareceram com seus níveis inferiores. A projeção das variáveis iniciou-se pelo valor médio dos níveis superiores e inferiores de cada uma delas. A variação que deve ser adotada na projeção da resposta otimizada é dada pela soma das influências de cada uma das variáveis sobre a resposta experimental, enquanto que as mesmas sofrem variações simultâneas de acordo com as amplitudes calculadas. A Tabela V.13 apresenta as condições ótimas obtidas para a lixiviação da prata com HNO_3 .

Tabela V.13: Condições ótimas para a lixiviação da prata com HNO_3

Amostra	Projeção de Resposta	Variável A 25-60 °C	Variável B 60-120 min	Variável C 12,5-25g/L
A	99%	41,8 °C	90,6min	15,5g/L
B	100%	43,1 °C	128min	12,8g/L

No caso em estudo, a projeção foi limitada ao se atingir uma projeção de resposta próxima a 100% para se obter as condições ótimas para a extração de prata para as amostras A e B.

Partindo-se das condições experimentais otimizadas determinadas pelo Método Estatístico do Passo Ascendente, foram efetuados testes de confirmação em duplicata, com o objetivo de verificar a validade do modelo estatístico adotado. Os resultados da Tabela V.8 (Resultados dos licores da lixiviação com HNO_3 nas condições ótimas) mostram que as condições para uma plena lixiviação da prata e do cobre para 0,500 g de sucata de jóias são: (amostra A) 32ml de HNO_3 , 1,5 horas e uma temperatura de 42°C e (amostra B) 45ml de HNO_3 , 2,25h e 43°C. Estes

resultados mostram que em ambas as amostras se requer uma temperatura média de 42°C para atingir a máxima extração de prata e cobre. Além disso, para a amostra B é necessária uma maior concentração de HNO₃ e de tempo de lixiviação em comparação com a amostra A. Isto poderia ser atribuído à influência dos outros metais presentes na liga da sucata desta amostra, mesmo em teores baixos, sobre a resposta experimental.

5.2.2 Lixiviação com Água Régia

Após a extração da prata na lixiviação com HNO₃, realizou-se a etapa de lixiviação com água régia do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação anterior, nas condições ótimas. Esta etapa da rota hidrometalúrgica adotada visou maximizar a extração do ouro que é o metal de maior valor na liga. As condições ótimas foram determinadas a partir da avaliação da influência dos parâmetros: tempo de lixiviação, temperatura da solução de lixiviação e a relação sólido/líquido (mantendo-se o volume constante) sobre o percentual de extração de ouro.

O resíduo sólido de ouro empregado nos testes foi resultado de uma lixiviação com HNO₃ para 8g de cada amostra nas condições ótimas. O uso de uma massa maior de amostra foi necessário para gerar uma massa de resíduo sólido de ouro que pudesse ser empregado nos experimentos de lixiviação com água régia. Na Tabela V.14 apresentam-se as condições experimentais em que foram realizadas as lixiviações com HNO₃ para 8g de cada amostra.

Tabela V.14: Condições do experimento para a geração do resíduo sólido de ouro visando a etapa de lixiviação com água régia

Amostra	Variável A 25-60	Variável B 60-120 min	Variável C 12,5-25g/L
A	42 °C	91min	8g/0,516L
B	43 °C	128min	8g/0,625L

5.2.2.1 Caracterização dos Produtos de Lixiviação

O único produto obtido foi o licor de lixiviação com água régia devido à total lixiviação da amostra. Os licores da lixiviação com água régia foram caracterizados quimicamente por espectrometria de absorção atômica (AA) visando determinar a concentração de ouro, prata e cobre. Os experimentos foram realizados seguindo a matriz de blocos de experimentos (vide Tabela IV.9 do capítulo Metodologia). Um resumo dos resultados para as amostras A e B é apresentado na Tabela V.15. Os resultados completos são apresentados no Anexo 10-6.

A amostra A (com teor de Ag acima de 10%) apresentou teores de ouro solubilizado no licor de lixiviação numa faixa de 50 a 100% e a amostra B (com teor de Ag abaixo de 10%) de 86,86 a 100%. Neste ponto foi difícil afirmar que o teor de prata influenciou na lixiviação do ouro porque, como foi mostrado na Tabela V.9, o resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO_3 nas condições ótimas apresentou teores de prata abaixo de 2% para a amostra A, assim como para a amostra B.

Para ambas as amostras, o experimento 5 (25°C, 20min e 5g/L) apresentou os percentuais de lixiviação do ouro mais baixos, o qual tem efeito da relação S/L. Extrações de ouro iguais a 100% foram conseguidos em vários experimentos. Isto mostrou que a adoção de uma etapa preliminar de lixiviação com HNO_3 favorece a lixiviação total do ouro, sendo que a prata e o cobre foram quase totalmente extraídos utilizando esta rota hidrometalúrgica. Também se observou que os níveis experimentais empregados nos testes da lixiviação com água régia encontravam-se próximos às condições ótimas para a extração do ouro. Isto foi identificado para muitos experimentos, uma vez que a lixiviação total da amostra foi atingida entre os 12 e 15min. A Figura 5-10 mostra os resultados de percentual de ouro extraído obtidos pela lixiviação com água régia para as amostras A e B.

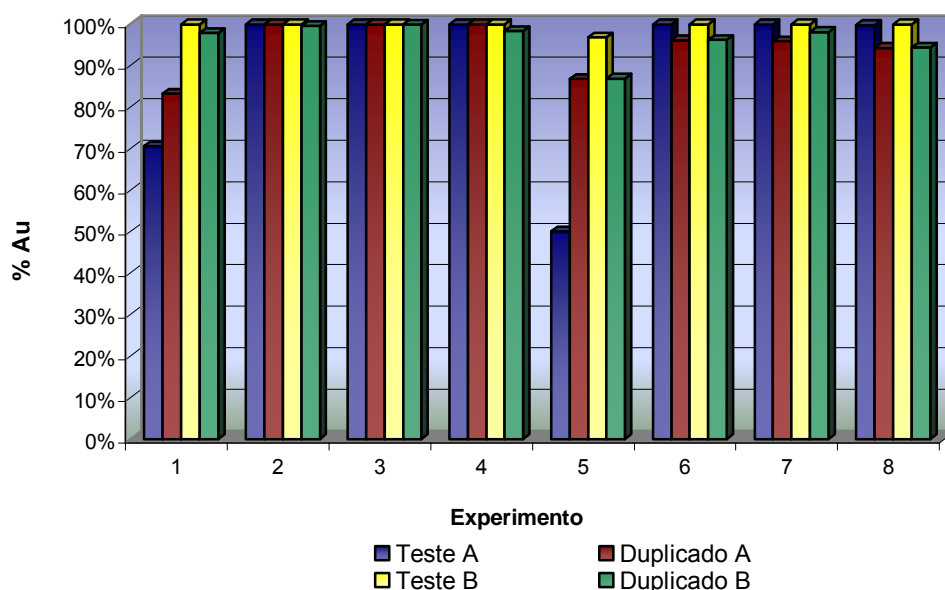


Figura 5-10: Resultados para os teores de ouro solubilizados no licor de lixiviação com água régia para as amostras A e B

Tabela V.15: Resultados de extração de ouro, prata e cobre pela lixiviação com água régia para as amostras A e B

Amostra	Variável Exp	A			B			Au		Ag		Cu	
		Temp (°C)	Tempo (min)	Rel S/L (g/L)	Efeito	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)		
A	1	25	20	2,5	i	70,58	83,27	0,90	0,80	4,05	4,39		
	2	60	20	2,5	A	100,00	100,00	0,80	0,95	0,61	0,98		
	3	25	60	2,5	B	100,00	100,00	1,29	1,35	4,15	3,96		
	4	60	60	2,5	AB	100,00	100,00	0,84	1,28	0,48	2,58		
	5	25	20	5	C	50,08	86,79	0,76	0,78	4,39	2,89		
	6	60	20	5	AC	100,00	96,13	0,65	0,61	3,49	1,50		
	7	25	60	5	BC	100,00	95,93	0,90	1,13	1,86	2,07		
	8	60	60	5	ABC	99,86	94,29	0,61	0,48	1,23	0,59		
B	1	25	20	2,5	i	100,00	97,92	1,41	0,62	4,57	3,06		
	2	60	20	2,5	A	100,00	99,57	0,66	0,62	3,41	1,72		
	3	25	60	2,5	B	100,00	99,93	0,60	0,53	1,85	1,53		
	4	60	60	2,5	AB	100,00	98,37	0,58	0,58	1,95	1,55		
	5	25	20	5	C	96,85	86,86	0,52	0,57	1,89	2,67		
	6	60	20	5	AC	100,00	96,16	0,65	0,57	1,78	2,41		
	7	25	60	5	BC	100,00	98,15	0,84	0,59	3,05	2,09		
	8	60	60	5	ABC	100,00	94,37	0,45	0,54	1,78	2,61		

(R₁ e R₂ são respostas duplicadas)

5.2.2.2 Caracterização dos Produtos de Lixiviação nas Condições Ótimas

Nas condições experimentais ótimas para a etapa de lixiviação do resíduo sólido de ouro empregando água régia, foram obtidos licores de lixiviação e caracterizados com o objetivo de verificar se foi atingido o percentual máximo de extração de ouro.

Amostras do licor gerado nas condições ótimas para cada amostra (A e B) foram encaminhadas para análise química via espectrometria de absorção atômica (AA), visando determinar a concentração de ouro, prata e cobre. Os resultados da análise química obtidos para ambas as amostras são mostrados na Tabela V.16. Os resultados completos apresentam-se no Anexo 10-7.

Tabela V.16: Resultados de análise química para os licores da lixiviação com água régia nas condições ótimas

Variáveis Amostra	A		B		C		Au		Ag		Cu	
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rel S/L (g/L)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₁ (%)	R ₂ (%)	
A	43 °C	51min	0,141/0,04	100,00	97,80	0,62	0,84	2,32	0,62			
B	43 °C	47min	0,057/0,04	93,90	100,00	0,66	0,81	1,56	2,32			

(R₁ e R₂ são respostas duplicadas)

Para amostra A se obteve 100% de extração de ouro para o experimento original e 97,80% no experimento duplicado. Para a amostra B obteve-se 93,90% de extração de ouro no experimento original e 100% no experimento duplicado. Estes resultados indicaram que o modelo estatístico adotado para determinar as condições ótimas visando à máxima extração de ouro na lixiviação com água régia pode ser considerado válido.

5.2.2.3 Abordagem Estatística

Assim como na etapa de lixiviação com HNO₃ para a extração de prata, empregou-se um planejamento estatístico pelo método fatorial completo com respostas duplicadas e a dois níveis experimentais. As condições experimentais consideradas ótimas foram determinadas pelo emprego do método estatístico de otimização do passo ascendente. A validade do modelo estatístico adotado foi verificada através dos

resultados obtidos pela realização de testes duplicados de confirmação nas condições ótimas.

5.2.2.3.1 Método Fatorial Completo a Dois Níveis

A influência dos parâmetros temperatura da solução de lixiviação (variável A), tempo de lixiviação (variável B) e a relação sólido/líquido (variável C), mantendo-se o volume da solução aquosa de água régia constante, sobre a extração de ouro foram avaliadas. A Tabela V.15 mostra os resultados obtidos para o percentual de extração de ouro e a influência de cada variável e suas interações sobre a resposta experimental.

Partindo-se dos resultados experimentais de extração de ouro, foram executadas as etapas de desenvolvimento estatístico pelo Método Fatorial Completo e Replicado através da construção do Algoritmo de Yates. Este procedimento, conforme apresentado no item 4.2.3.1.5 do capítulo Metodologia desta dissertação de mestrado, permitiu obter o grau de significância de cada uma das variáveis e de suas interações como mostra a Tabela V.17 para ambas as amostras (A e B).

Baseado nos dados da coluna de diferença média (DM) no Algoritmo de Yates e com um grau de confiança estatística superior a 95%, tem-se que para a amostra A as variáveis que possuem influência em ordem decrescente sobre a resposta experimental são o tempo de lixiviação (variável B) e a temperatura da solução aquosa de lixiviação (variável A). Segundo o sinal da coluna de diferença média (DM), para aumentar a extração de ouro na lixiviação com água régia na amostra A, deve-se aumentar o tempo de lixiviação e a temperatura. Observa-se também que na amostra A, a interação AB exerceu uma influência negativa maior sobre a resposta experimental do que as variáveis A e B isoladas que, por sua vez, exercem uma influência positiva sobre o percentual de extração de ouro. Para verificar a influência da interação sobre a resposta experimental, utilizou-se a técnica do Yates inverso cujos resultados são mostrados na Tabela V.18. Nesta Tabela V.18 observou-se que para obter um maior percentual de extração de ouro (valor em negrito) a partir do efeito da interação das variáveis A e B, deve-se manter a variável A no seu nível superior e a variável B no nível inferior.

Tabela V.17: Algoritmo de Yates da lixiviação com água régia para as amostras A e B

Amostra	Exp	Efeito	R ₁ +R ₂	Y-1	Y-2	Y-3	DM	(R ₁ -R ₂)	(R ₁ -R ₂) ²	σ _u	τ _{cal}	Significância 95%	Significância 70%
A	1	i	153,85	353,85	753,85	1476,92	184,61	-12,68	160,90	8,97	37,26	-	
	2	A	200,00	400,00	723,07	103,63	12,95	0	0	0	-2,61	Sim	
	3	B	200,00	333,00	46,15	103,23	12,90	0	0	0	2,60	Sim	
	4	AB	200,00	390,07	57,48	-107,19	-13,40	0	0	0	-2,70	Sim	
	5	C	136,87	46,15	46,15	-30,78	-3,85	-36,71	1347,90	25,96	-0,78	Não	
	6	AC	196,13	0,00	57,07	11,33	1,42	3,87	14,98	2,74	0,29	Não	
	7	BC	195,93	59,26	-46,15	10,92	1,37	4,07	16,59	2,88	0,28	Não	
	8	ABC	194,15	-1,78	-61,04	-14,89	-1,86	5,57	30,97	3,94	-0,38	Não	
B	1	i	197,92	397,49	795,79	1568,18	196,02	2,08	4,32	1,47	125,21	-	-
	2	A	199,57	398,30	772,39	8,74	1,09	0,43	0,18	0,30	-0,70	Não	Sim
	3	B	199,93	379,87	0,09	13,45	1,68	0,07	0	0,05	1,07	Não	Não
	4	AB	198,37	392,52	8,65	-19,44	-2,43	1,63	2,66	1,15	-1,55	Não	Não
	5	C	183,72	1,65	0,80	-23,40	-2,93	9,99	99,75	7,06	-1,87	Não	Não
	6	AC	196,16	-1,56	12,64	8,56	1,07	3,85	14,78	2,72	0,68	Não	Não
	7	BC	198,15	12,44	-3,21	11,84	1,48	1,85	3,42	1,31	0,95	Não	Sim
	8	ABC	194,37	-3,78	-16,22	-13,01	-1,63	5,63	31,74	3,98	-1,04	Não	Sim

Tabela V.18: Resultados da análise da interação AB na lixiviação com água régia da amostra A

Efeito	DM	Y-1	Y-2	Y-2/2
AB	-13,40	-0,50	197,07	98,54
B	12,90	197,57	197,96	98,98
A	12,95	26,30	198,06	99,03
T	184,61	171,66	145,36	72,68

Variáveis	B (Tempo)		
A (C)	Níveis	20 min	60 min
	25 °C	72,68	98,98
	60 °C	99,03	98,54

Segundo os dados para o Algoritmo de Yates mostrados na Tabela V.17, para a amostra B, nenhuma variável ou interação apresentou influência sobre a resposta experimental a um grau de confiança estatística de 95%, embora este grau de confiança estatística seja usual. Assim, outros valores de grau de confiança estatística foram testados. No intervalo de 95% a 75% de grau de confiança estatística, as variáveis continuaram a não apresentar significância estatística sobre a resposta experimental. Determinou-se que para um grau de confiança correspondente a 70%, na amostra B, as interações ABC e BC e a variável A exercem em ordem decrescente, influência significativa sobre a resposta experimental. Segundo o sinal da coluna de diferença média (DM), a interação ABC apresenta influência negativa e a interação BC e a variável A influência positiva. Embora isoladamente unicamente a variável A (temperatura) tenha significância na extração do ouro, as variáveis B (tempo) e C (relação sólido/líquido) a interagir juntas e em conjunto com a variável A, exercem significância. Para verificar a influência da interação BC sobre a resposta experimental, utilizou-se a técnica do Yates inverso cujos resultados são mostrados na Tabela V.19.

Tabela V.19: Resultados da análise da interação BC na lixiviação com água régia da amostra B

Efeito	DM	Y-1	Y-2	Y-2/2
BC	3,13	-1,91	185,77	92,89
C	-5,04	187,69	166,16	83,08
B	6,68	-8,17	189,60	94,80
T	181,01	174,34	182,51	91,25

Variáveis		B (Tempo)	
C (ReI S/L)	Níveis	60 min	120 min
	12,5 (g/L)	91,25	94,80
	25 (g/L)	83,08	92,89

Observa-se na Tabela V.19 que para obter um maior percentual de extração de ouro (valor em negrito) a partir do efeito da interação das variáveis B e C, deve-se manter a variável B no seu nível superior e a variável C no nível inferior.

5.2.2.3.2 Otimização Estatística

A análise dos dados da coluna diferença média (DM) do Algoritmo de Yates (vide Tabela V.17), permitiu fornecer os passos que devem ser adotados para a otimização dos resultados pelo Método do Passo Ascendente.

De acordo com os valores da diferença média (DM) mostrados na Tabela V.17, para se aumentar o percentual de extração de ouro, na amostra A deve-se aumentar o tempo de lixiviação e a temperatura da solução aquosa de lixiviação. No entanto, a amostra B não apresentou nenhuma variável que influencia no percentual de extração do ouro. Estes aspectos foram levados em consideração na aplicação do Método Estatístico do Passo Ascendente, descrito no item 4.2.3.1.5 do capítulo Metodologia. A otimização visou determinar as condições experimentais mais adequadas para maximizar o percentual de extração de ouro na etapa de lixiviação com água régia.

Assim como na etapa de lixiviação com HNO_3 para a extração de prata, adotou-se o valor de 5°C como a limitação tecnológica. A Tabela V.20 (empregando-se a metodologia apresentada na Tabela IV.7 do capítulo de Metodologia) apresenta os resultados da aplicação do método de otimização para ambas as amostras.

Tabela V.20: Resultados do método de otimização do passo ascendente para a etapa de lixiviação do ouro com água régia

Amostra	Variável	Resposta	DM	Variação	Passo	Influencia na Resposta
A	A	↑	12,95	0,143	0,143	1,851
	B	↑	12,90	5,692	0,142	1,836
	C	↓	-3,85	-0,106	-0,042	0,163
						A+B+C
B	A	↑	1,09	0,143	0,143	0,156
	B	↑	1,68	13,187	0,220	0,370
	C	↓	-2,93	-4,780	-0,382	1,119
						A+B+C

A projeção da resposta calculada a partir da aplicação do método de otimização pelo passo ascendente foi iniciada pela metade do valor da coluna diferença média (DM) para o experimento onde todas as variáveis apareceram em seus níveis inferiores. A projeção das variáveis iniciou-se pelo valor médio entre os níveis superiores e inferiores de cada uma delas. A variação que deve ser adotada na projeção da resposta otimizada é dada pela soma das influências de cada uma das variáveis sobre a resposta experimental, enquanto que as mesmas sofrem simultaneamente variações de acordo com as amplitudes calculadas. A Tabela V.21 apresenta os resultados para as condições ótimas obtidas para a lixiviação de ouro utilizando água régia. A resposta projetada foi limitada ao se atingir percentual de extração de ouro próximo a 100% para as amostras A e B.

Tabela V.21: Condições ótimas para a lixiviação de ouro com água régia

Amostra	Projeção de Resposta (%Au)	Variável A 25-60 °C	Variável B 20-60 min	Variável C 2,5-5g/L
A	100	43 °C	51min	0,141g/0,04L
B	99	43 °C	47min	0,057g/0,04L

Partindo-se das condições experimentais otimizadas determinadas pelo Método Estatístico do Passo Ascendente, foram efetuados testes de confirmação em duplicata, com o objetivo de verificar a validade do modelo estatístico adotado. Os resultados da Tabela V.16 (Resultados de análise química para os licores da lixiviação com água régia nas condições ótimas) indicam que as condições ótimas para uma total lixiviação do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO₃ para um volume de 0,04L de água régia são: (amostra A) 0,141 g resíduo de ouro sólido, 51min e uma temperatura de 43°C e (amostra B) 0,057g de resíduo de ouro sólido, 47min e

43°C. Estes resultados mostraram que, para ambas as amostras, se requer de uma temperatura média de 43°C para atingir a máxima extração de ouro. Além disso, observou-se que para a amostra A necessitou-se de uma massa maior de amostra na relação sólido/líquido nas condições otimizadas. Isto é, sem a presença da prata na amostra A, o sistema de lixiviação tornou-se mais susceptível à ação da água régia, possibilitando que mais amostra fosse solubilizada. Os tempos de lixiviação em ambas as amostras são próximos.

5.3 RECUPERAÇÃO DA PRATA

Os três métodos selecionados para avaliar a recuperação da prata presente nos licores da etapa de lixiviação com HNO_3 foram cementação com pó de zinco, precipitação com sulfato ferroso e calcinação do AgCl . O objetivo da avaliação dos três métodos baseou-se nos melhores resultados conseguidos, simplicidade de operação, custo do método, assim como, a pureza da prata obtida.

Visando identificar a pureza dos produtos obtidos e, assim, determinar o melhor método para a recuperação da prata, os produtos foram caracterizados antes e depois da fundição. Os produtos foram fundidos com o objetivo de comparar se existe alguma diferença nos resultados depois desta etapa, isto quer dizer, se durante a etapa de fundição o produto fica mais puro ou novas impurezas são adicionadas.

Os produtos em pó recuperados com o emprego de cada um dos métodos selecionados foram caracterizados por DRX e MEV. Os produtos da etapa de fundição também foram caracterizados por FRX e MEV. Os resultados obtidos dos produtos antes e depois da fundição foram comparados através de MEV. Os resultados completos encontram-se no Anexo 10-8.

5.3.1 Caracterização dos Produtos em Pó

Os produtos obtidos por cementação com pó de zinco, por precipitação com FeSO_4 e os precipitados de AgCl , obtidos a partir do licor de lixiviação com HNO_3 resultante da

adição de NaCl, foram caracterizados por DRX e MEV. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela V.22.

Os resultados de DRX indicaram que o produto da cementação com pó de zinco metálico possui as espécies Ag, Zn, AgZn, ZnO e Ag₂O. No entanto, os produtos dos dois testes de precipitação com sulfato ferroso mostraram que apenas AgCl foi precipitado, assim como o precipitado obtido pela adição de NaCl ao licor da lixiviação com HNO₃. Isto confirma que, nas condições realizadas o produto obtido na cementação com pó de zinco possui baixa pureza de prata e é contaminado com zinco metálico. A Figura 5-11 mostra os difratogramas de raios-X dos produtos em pó recuperados de prata.

Tabela V.22: Caracterização dos produtos sólidos para a recuperação de prata

Amostra	Cementação Pó de Zn	Precipitação FeSO ₄ teste 1	Precipitação FeSO ₄ teste 2	Precipitação com NaCl
DRX	Ag Zn AgZn ZnO Ag ₂ O	AgCl	AgCl	AgCl
	Au: 0,95% Ag: 45,02% Sn: 0,85% Cu: 0,23% Ni: 0,25%	Au: 3,01% Ag: 69,91% Sn: 0,40% Cu: 0,40% Ni: 0,33%	Au: 2,86% Ag: 70,34% Sn: 0,49% Cu: 0,30% Ni: 0,31%	Au: 2,99% Ag: 69,62% Sn: 0,98% Cu: 0,40% Ni: 0,26%
MEV	Zn: 28,92% S: 1,51% Cl: 1,09% O: 20,98% Fe: 0,20%	Zn: 0,42% S: 0,75% Cl: 24,43% O: 0% Fe: 0,35%	Zn: 0,27% S: 0,74% Cl: 24,43% O: 0% Fe: 0,27%	Zn: 0,41% S: 0,72% Cl: 24,31% O: 0% Fe: 0,32%
Milésima	450,20	699,07	703,37	696,20

Estes resultados foram confirmados com o uso do MEV. Obteve-se um teor de Ag de 45% (450 milésimas) para o produto obtido pela cementação com pó de Zn, sendo o Zn e o O as impurezas com maiores teores (29% e 21%, respectivamente). O AgNO₃ (presente em solução devido à reação da prata contida na amostra com o agente lixiviante HNO₃) ao reagir com o FeSO₄ que é acidificado com HCl, formou AgCl. Este precipitado de prata (AgCl) tem um teor aproximado de 70% (700 milésimas) de Ag. Para o AgCl obtido a partir da adição de NaCl, o teor de prata obtido foi de 69,62% (696 milésimas). A principal impureza do AgCl obtido pelos dois métodos foi,

aproximadamente, 3% de Au. A Figura 5-12 mostra microfotografias dos produtos de prata em pó. Para o produto da cementação com pó de Zn observaram-se partículas de Zn e de Ag, sendo que o aumento foi de 1000 vezes. Para o restante das microfotografias o aumento foi de 5000 vezes.

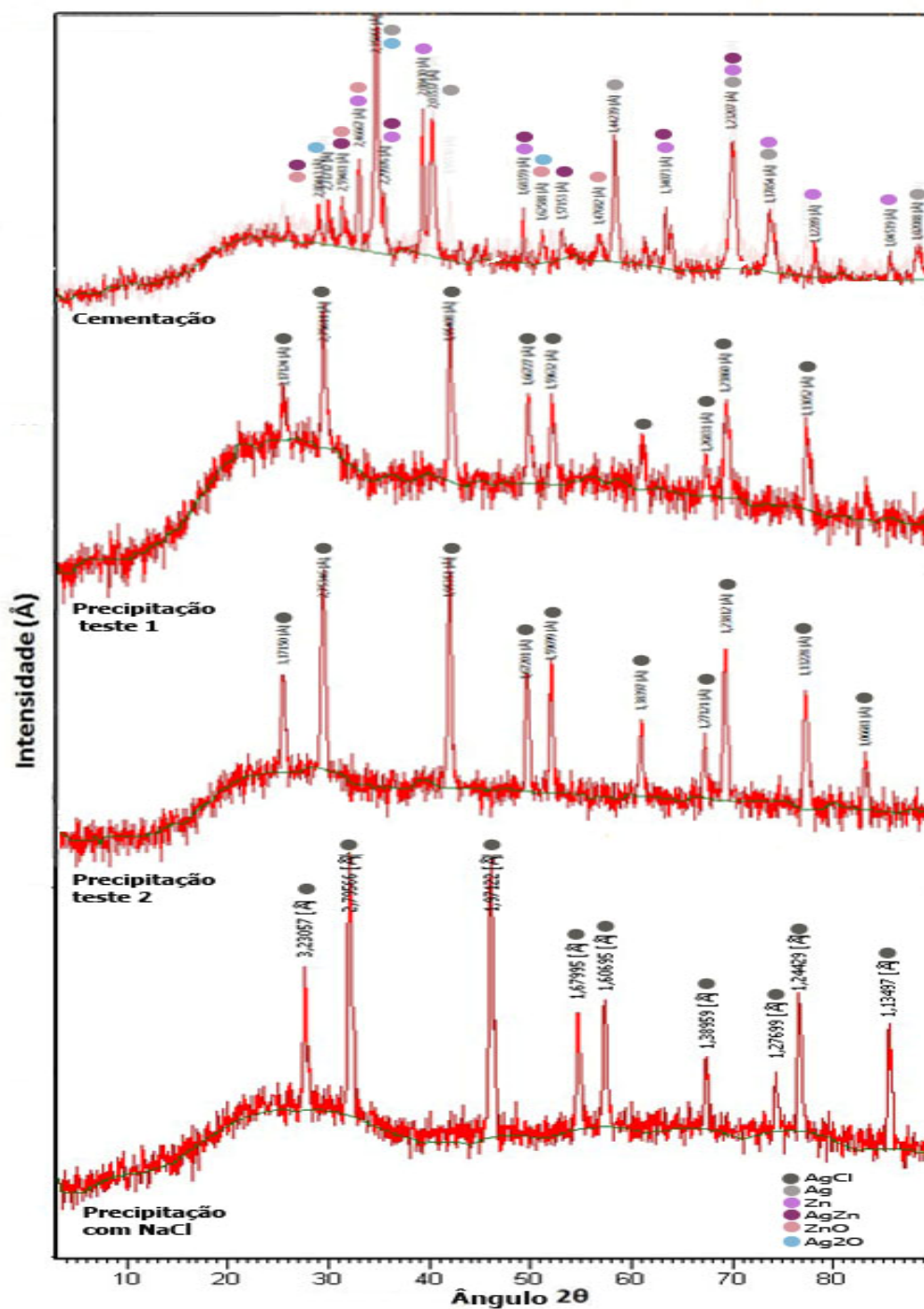
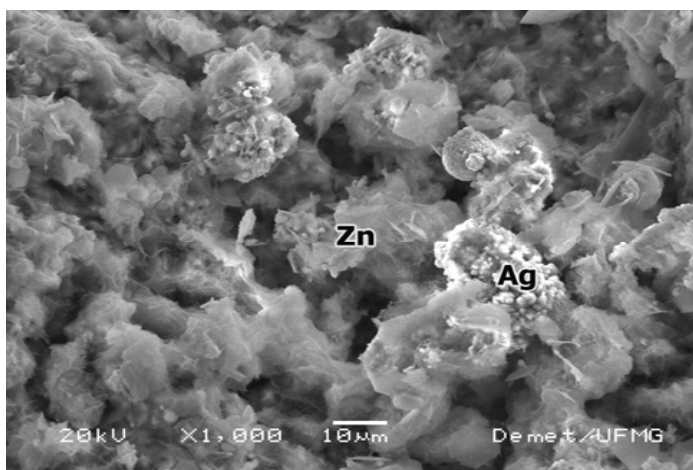
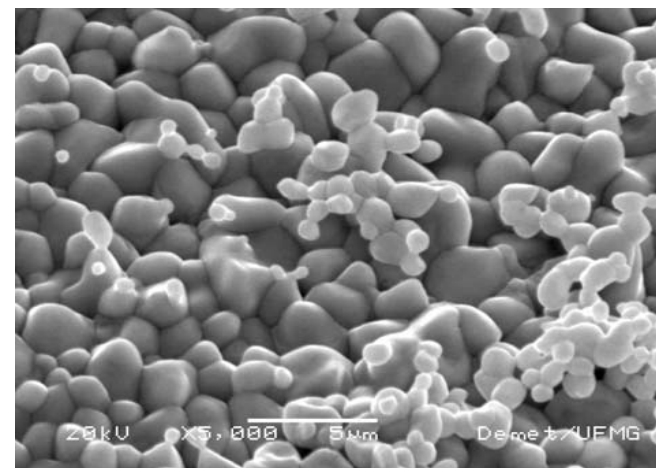


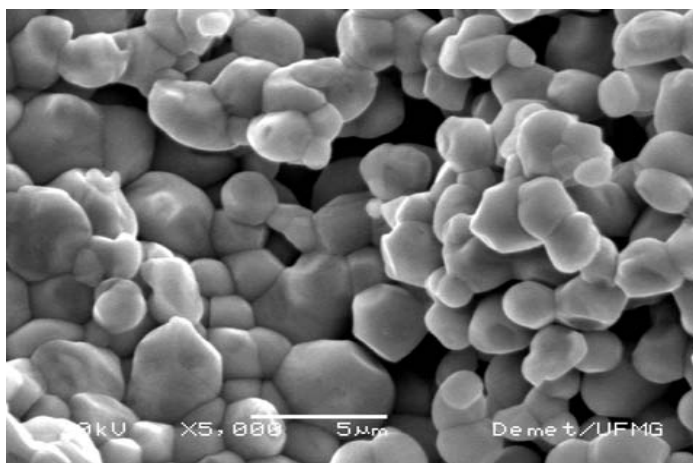
Figura 5-11: Difratomogramas de raios-X da caracterização dos produtos da recuperação de prata em pó



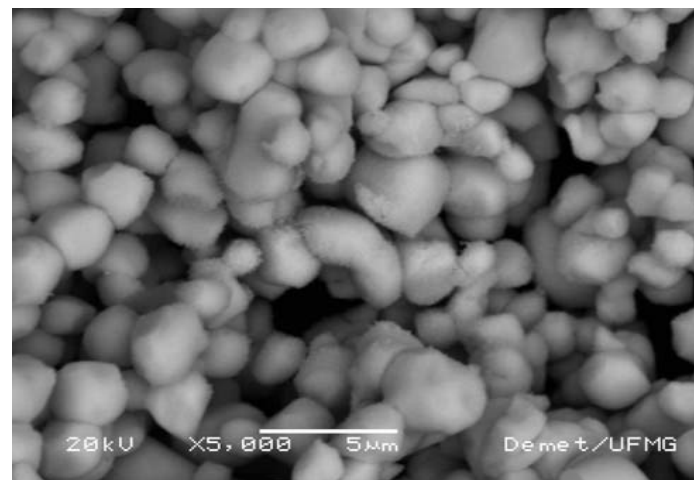
Produto da cementação com pó de Zn x 1000



Produto da Precipitação FeSO_4 teste 1 x 5000



Produto da Precipitação FeSO_4 teste 2 x 5000



Produto da Precipitação com NaCl x 5000

Figura 5-12: Microfotografias da caracterização dos produtos da recuperação de prata em pó

5.3.2 Caracterização dos Produtos Fundidos

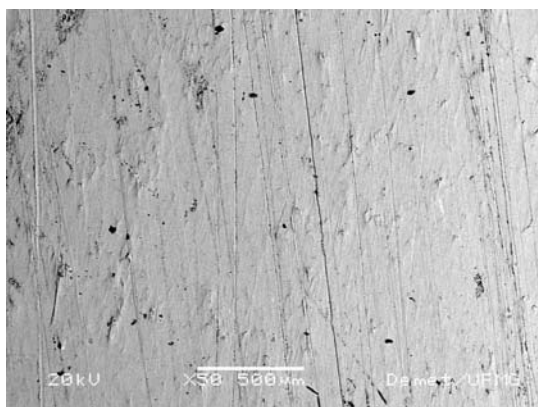
Para determinar se a pureza da prata metálica variou após a etapa de fundição do produto em pó, caracterizou-se o material obtido por FRX e MEV. Os resultados são apresentados na Tabela V.23.

Tabela V.23: Caracterização dos produtos de prata fundidos

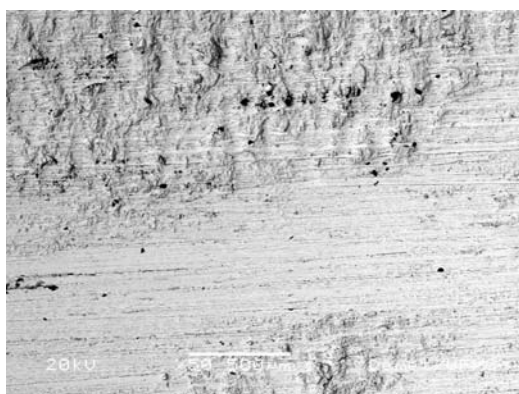
Amostra	Calcinação precipitação FeSO ₄	Calcinação AgCl Teste 1	Calcinação AgCl Teste 2
FRX	Alto: Ag	Alto: Ag	Alto: Ag
	Médio: Sn	Médio: Sn	Médio: Sn
	Baixo: Nenhum	Baixo: Nenhum	Baixo: Nenhum
	Traço: Ni, Fe, Cl, S, P, Al, Si, Mg	Traço: Au, Fe, Cl, S, P, Al, Si, Mg, Na	Traço: Fe, S, P, Al, Si, Mg, Na
MEV	Au: 1,70%	Au: 2,51%	Au: 1,79%
	Ag: 93,70%	Ag: 93,35%	Ag: 94,45%
	Sn: 2,03%	Sn: 2,17%	Sn: 1,95%
	Cu: 0,32%	Cu: 0,43%	Cu: 0,27%
	Ni: 0,42%	Ni: 0,28%	Ni: 0,32%
	Zn: 0,20%	Zn: 0,24%	Zn: 0,21%
	S: 0,72%	S: 0,77%	S: 0,72%
	Cl: 0,64%	Cl: 0%	Cl: 0%
	Fe: 0,26%	Fe: 0,25%	Fe: 0,27%
Milésima	937,03	933,47	944,53

Segundo a análise por FRX, os produtos continham Ag em alto teor, Sn como teor médio e não continham nenhum metal com baixo teor. Ni, Fe, Cl, S, P, Al, Si, Mg encontravam-se como traço para os três produtos. A calcinação de AgCl obtido a partir da adição de NaCl também apresentou Na como traço.

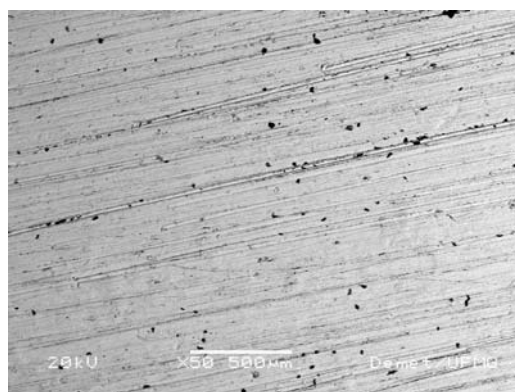
Devido à pouca quantidade de produto obtido na precipitação com FeSO₄, os produtos de ambos testes foram calcinados juntos para se recuperar a Ag metálica. No produto obtido observou-se um aumento no teor de Ag de 70% (700 milésimas) do produto em pó para 93,70% (937 milésimas) do produto fundido. E do produto de AgCl obtido pela adição de NaCl, o teor de Ag aumentou de 69,62% (696 milésimas) do produto em pó para aproximadamente 94% (940 milésimas) para o produto fundido. Para ambos os casos o principal contaminante foi o Sn com teores aproximados de 2%, uma vez que o Sn precipita como cloreto junto com a prata. A Figura 5-13 mostra as microfotografias dos produtos de prata fundidos com um aumento de 50 vezes.



Produto da Precipitação FeSO₄ x 50



Produto da Calcinação teste 1 x 50



Produto da Calcinação teste 2 x 50

Figura 5-13: Microfotografias da caracterização dos produtos da recuperação de prata fundidos

Um resumo dos teores de prata obtidos nos produtos em pó e fundidos, são apresentados na Figura 5-14. O pior resultado obtido foi para a cementação com pó de zinco metálico. As precipitações com FeSO₄ e NaCl respectivamente, alcançaram teores de prata similares nos produtos em pó e fundidos. Portanto, pode-se concluir que o melhor método para recuperar a prata é a calcinação do AgCl, a partir da precipitação com a adição de NaCl que é um reagente de baixo custo e simples de se empregar.

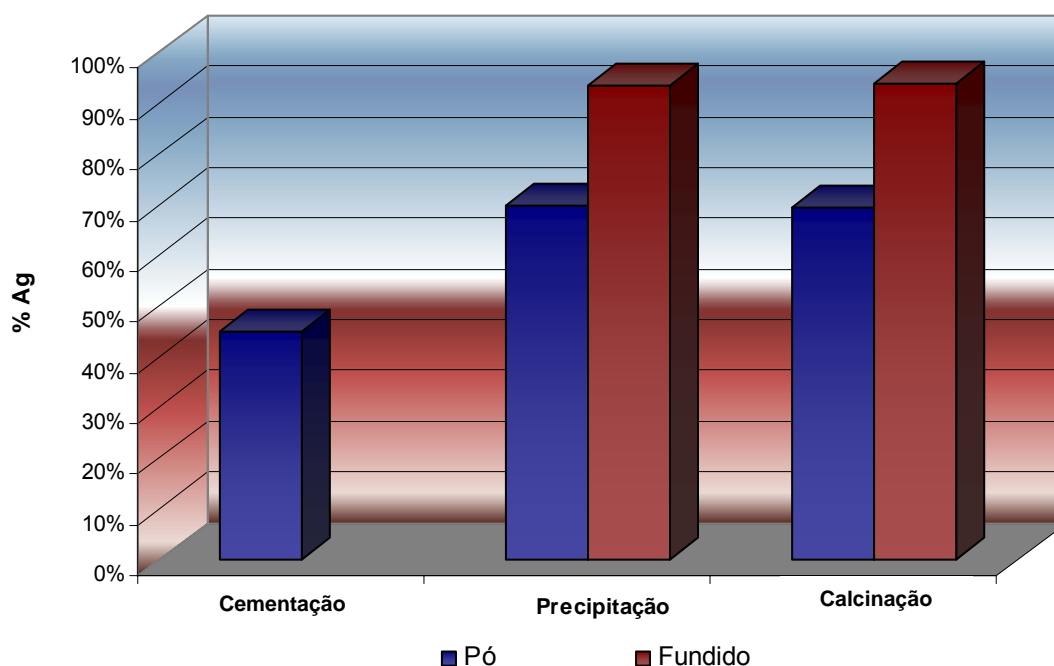


Figura 5-14: Gráfico dos teores de prata dos produtos da recuperação de prata

5.4 RECUPERAÇÃO DO OURO

A recuperação do ouro presente nos licores da etapa de lixiviação com água régia deu-se através de cementação com pó de zinco e precipitação com sulfato ferroso. O objetivo foi avaliar os dois métodos em função dos melhores resultados conseguidos, simplicidade de operação, custo do método, assim como, a pureza do ouro obtido.

Assim como para a prata, visando identificar a pureza dos produtos obtidos e determinar o melhor método para a recuperação do ouro, os produtos em pó dos métodos empregados foram caracterizados antes e depois da etapa de fundição. Para os produtos em pó empregaram-se os métodos de DRX e MEV. E após a etapa de fundição, o produto foi caracterizado pelos métodos de FRX e MEV. Compararam-se os resultados dos produtos antes e depois da fundição, segundo os resultados do MEV. Os resultados completos encontram-se no Anexo 10-9.

5.4.1 Caracterização dos Produtos em Pó

Os produtos obtidos por cementação com pó de zinco e por precipitação com FeSO_4 foram caracterizados por DRX e MEV e os resultados são apresentados na Tabela V.24.

Tabela V.24: Caracterização dos produtos em pó da etapa de recuperação de ouro

Amostra	Cementação Po Zn teste 1	Cementação Po Zn teste 2	Precipitação FeSO_4 teste 1	Precipitação FeSO_4 teste 2
DRX	Au	Au	Au	Au
	Au: 93,82%	Au: 93,44%	Au: 98,72%	Au: 98,73%
	Ag: 0,73%	Ag: 0,72%	Ag: 0,22%	Ag: 0,23%
	Sn: 0,41%	Sn: 0,42%	Sn: 0,19%	Sn: 0,14%
	Cu: 1,13%	Cu: 1,15%	Cu: 0,28%	Cu: 0,31%
MEV	Ni: 0,39%	Ni: 0,36%	Ni: 0,37%	Ni: 0,35%
	Zn: 3,26%	Zn: 3,66%	Zn: 0,01%	Zn: 0,01%
	S: 0,01%	S: 0,01%	S: 0%	S: 0,01%
	Cl: 0%	Cl: 0%	Cl: 0%	Cl: 0%
	O: 0%	O: 0%	O: 0%	O: 0%
	Fe: 0,25%	Fe: 0,25%	Fe: 0,20%	Fe: 0,21%
Quilatagem	22,52	22,42	23,69	23,70

Os resultados da análise por DRX mostraram que os produtos obtidos da cementação com pó de zinco metálico, assim como, os produtos obtidos por precipitação com sulfato ferroso possuem unicamente Au. Na Figura 5-15 mostram-se os difratogramas dos produtos em pó da etapa de recuperação de ouro.

Os resultados de MEV mostraram teores de ouro para o produto da cementação com pó de Zn de, aproximadamente, 93,5% (22,5k), sendo que a principal impureza foi o Zn com teor acima de 3%. Para o produto da etapa de precipitação com FeSO_4 se obtiveram teores de Au de 98,73% (23,7k), sendo que a impureza com maior teor foi o Ni com um valor médio de 0,36%. Os resultados da cementação com pó de zinco apresentaram teores menores do que os valores obtidos nos resíduos sólidos de ouro resultantes da lixiviação com HNO_3 , os quais apresentaram teores próximos a 96% (23k). A Figura 5-16 mostra microfotografias dos produtos de ouro em pó com um aumento de 5000 vezes.

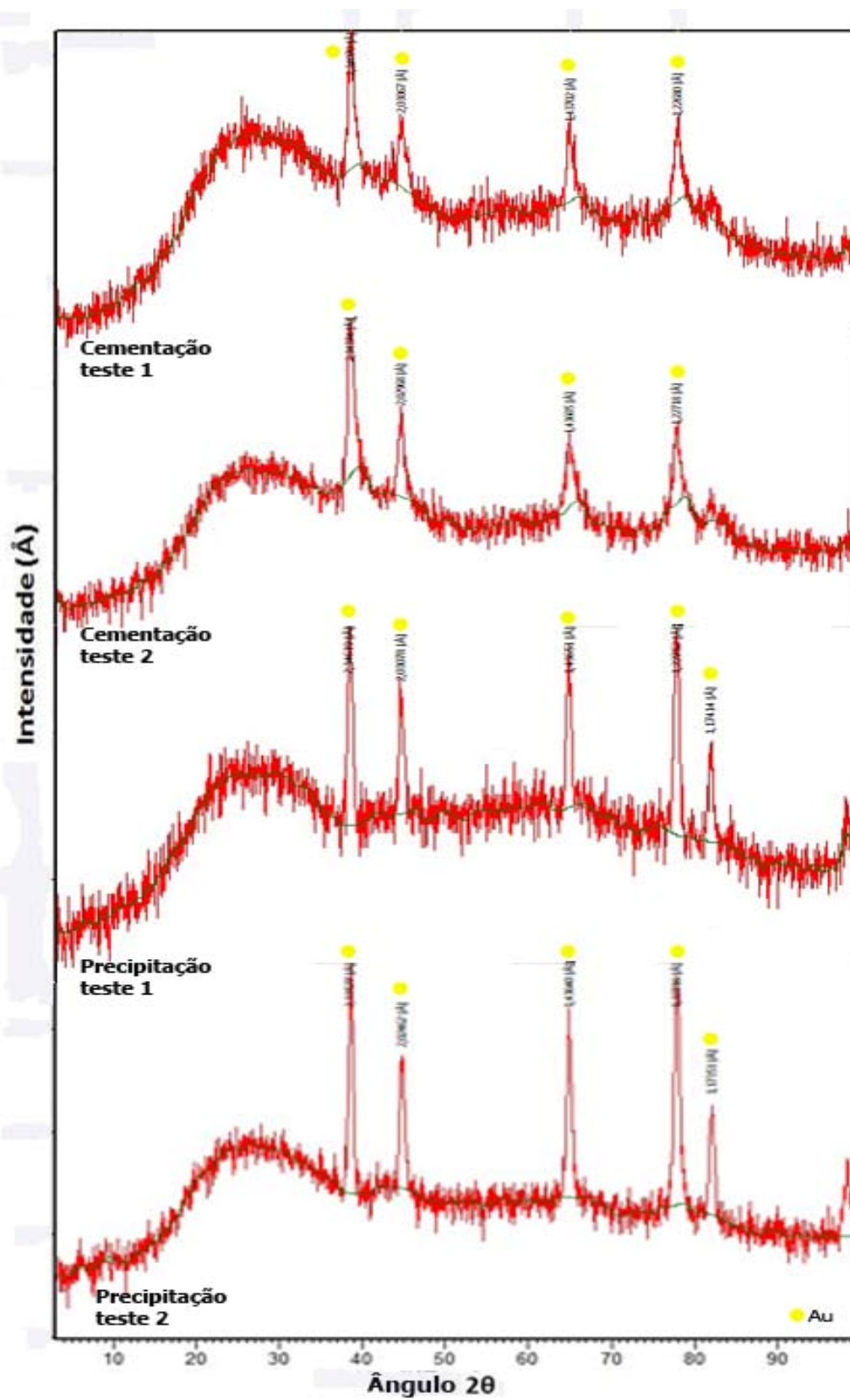
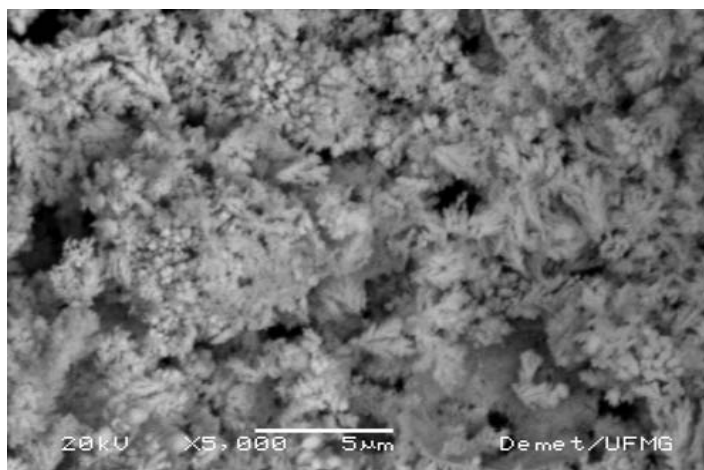
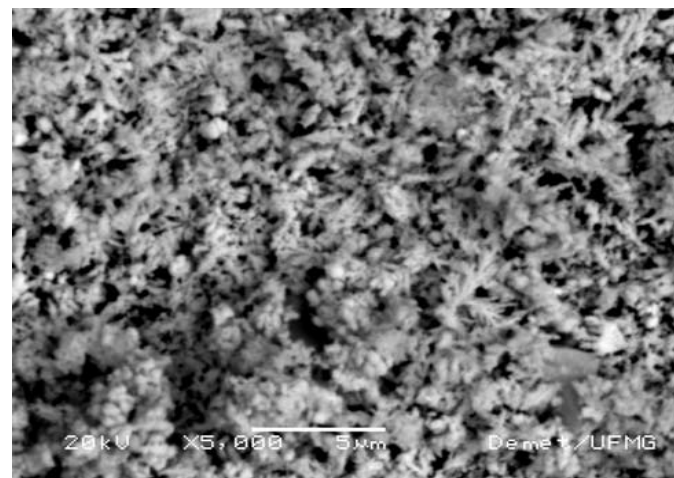


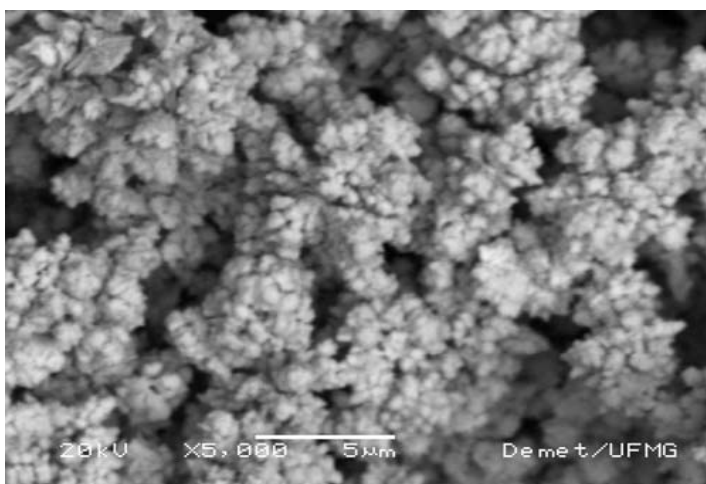
Figura 5-15: Difratogramas de raios-X da caracterização dos produtos da recuperação de ouro em pó



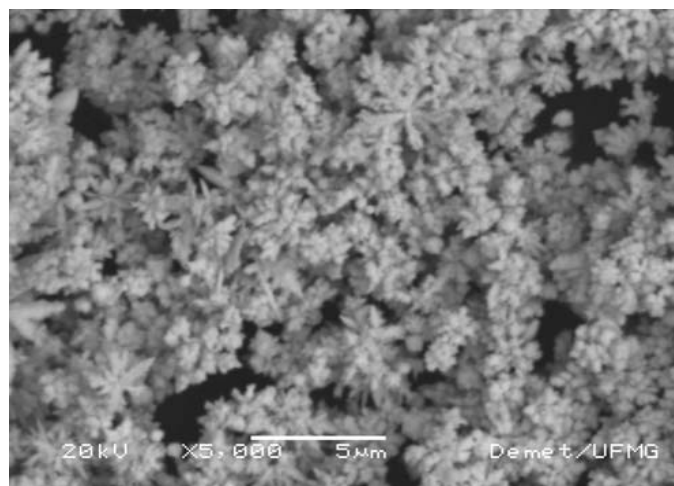
Produto da cementação com pó de Zn - teste 1 x 5000



Produto da cementação com pó de Zn - teste 1 x 5000



Produto da Precipitação FeSO_4 - teste 1 x 5000



Produto da Precipitação FeSO_4 – teste 2 x 5000

Figura 5-16: Microfotografias da caracterização dos produtos da recuperação de ouro em pó

5.4.2 Caracterização dos Produtos Fundidos

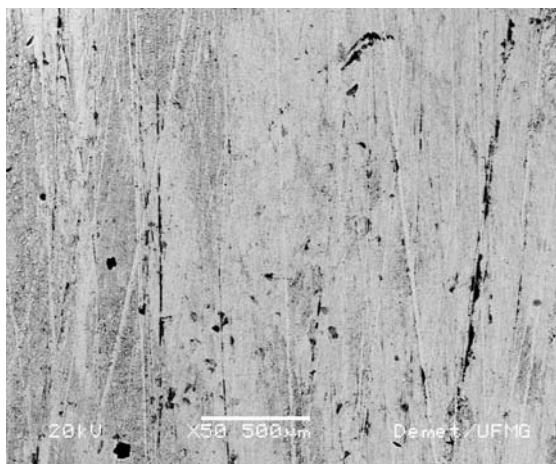
Os produtos da etapa de recuperação de ouro a partir da cementação com pó de zinco e precipitação com FeSO_4 foram submetidos a etapa de fundição e verificou-se a ocorrência de alteração do grau de pureza em ouro através de caracterização por FRX e MEV. Os resultados são apresentados na Tabela V.25.

Tabela V.25: Caracterização dos produtos de ouro fundidos

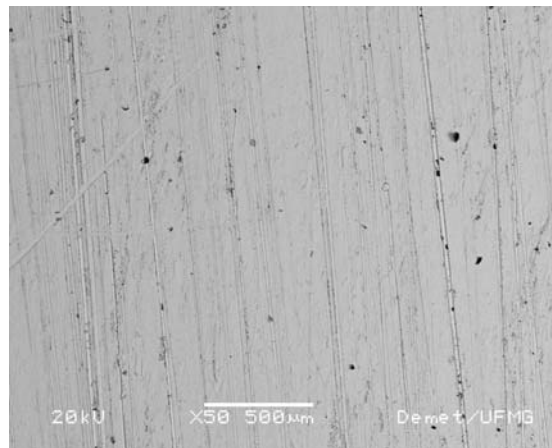
Amostra	Cementação	Precipitação
FRX	Alto: Au, O	Alto: Au, O
	Médio: Nenhum	Médio: Nenhum
	Baixo: Rb, Se	Baixo: Rb, Se
	Traço: Ni, Fe, Ca, S, Cl, Si, Al	Traço: Fe, Ca, Cl, S, P, Al, Si, Mg, Na
	Au: 97,02%	Au: 98,16%
	Ag: 1,10%	Ag: 0,72%
	Sn: 0,39%	Sn: 0,42%
MEV	Cu: 0,91%	Cu: 0,15%
	Ni: 0,25%	Ni: 0,18%
	Zn: 0,01%	Zn: 0,01%
	S: 0%	S: 0%
	Cl: 0,21%	Cl: 0,26%
	Fe: 0,12%	Fe: 0,10%
Quilatagem	23,28	23,56

Segundo a FRX, os produtos contêm Au e O em alto teor, nenhum metal com teor médio e Rb e Se com baixo teor. Ambos os produtos contêm Fe, Ca, Cl, S, Si e Al como traço, a cementação contêm também Ni e a precipitação S, P, Mg e Na.

Os resultados do MEV para a cementação de ouro com pó de Zn mostraram que o teor de Au aumentou de 93,5% (22,5k) do produto em pó para 97% (23,28k) do produto fundido. Enquanto que o Zn, a impureza de maior teor no produto em pó, diminuiu para 0,01%. Para a precipitação com FeSO_4 , o teor de Au diminuiu de 98,72% (23,7k) do produto em pó a 98,16% (23,56k) do produto fundido, e o teor de Ni (a maior impureza no produto em pó) se reduziu pela metade. Em ambos os casos, o teor de Ag aumentou depois da fundição da amostra, e na precipitação com FeSO_4 aumentou também o teor de Sn. Embora tenham sido utilizados cadinhos novos para a etapa de fundição, o ambiente da etapa pode ter sido contaminado de alguma forma aumentando o teor de prata no produto fundido. A Figura 5-17 mostra as microfotografias, com um aumento de 50 vezes, dos produtos fundidos de ouro.



Produto da Cementação x 50



Produto da Precipitação x 50

Figura 5-17: Microfotografias da caracterização dos produtos da recuperação de ouro fundidos

Um resumo dos teores de ouro obtidos nos produtos em pó antes e após a fundição é mostrado na Figura 5-18. Todos os teores obtidos encontram-se acima de 90%. O teor mais baixo foi obtido no produto em pó da cementação com pó de zinco metálico, sendo ainda menor que o teor obtido no resíduo sólido de ouro obtido nas condições ótimas da lixiviação com HNO_3 . Este teor é aumentado depois da etapa de fundição, mesmo assim não se atingem os melhores resultados.

Os melhores resultados foram obtidos no produto em pó da etapa de precipitação com FeSO_4 , antes da fundição, uma vez que a amostra pode ter sido contaminada durante a fundição. Portanto, pode-se concluir que o melhor método para recuperar o ouro é a precipitação com FeSO_4 . Além disso, a fundição do produto tem que se realizar num ambiente fechado para evitar a contaminação com outros metais.

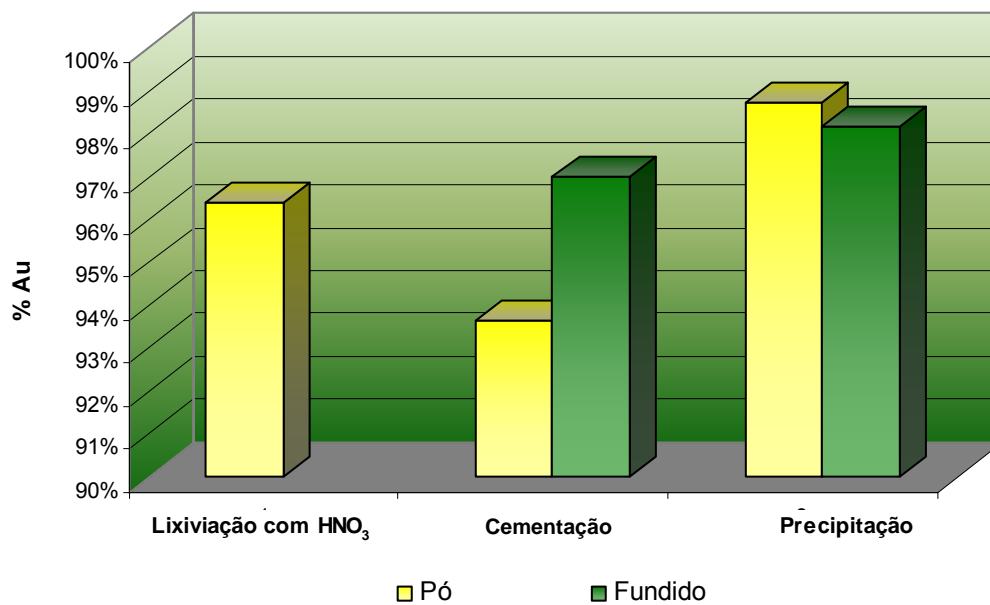


Figura 5-18: Gráfico dos teores de ouro dos produtos da recuperação de ouro

6 CONCLUSÕES

A seguir são apresentadas as principais conclusões deste trabalho, que tinha como objetivo o desenvolvimento de uma rota hidrometalúrgica para a recuperação de ouro e prata contidos em sucatas de jóias.

A caracterização inicial da amostra de sucata de jóias pelo método MEV permitiu classificar a sucata em dois grupos de amostras: amostra A com um teor acima de 10% de Ag e a amostra B com teor abaixo de 10% de Ag. Estando a amostra A, conformado por jóias de ouro amarelo e a amostra B por jóias de ouro tri-cor. Os resultados da caracterização permitiram definir a necessidade de uma lixiviação inicial com HNO_3 , devido ao alto teor de prata (acima de 10%) o qual impede a lixiviação direta com água régia. A formação de uma camada de prata sobre as partículas da amostra impede o contato com a água régia e a conseqüente lixiviação do ouro.

A partir dos resultados da caracterização da amostra de sucata de jóias foi possível concluir que:

- a. As ligas originais das amostras A e B apresentam os mesmos metais, tendo uma pequena diferença nos valores dos teores, com a exceção do Pd e Rh que foram unicamente detectados no grupo B devido a que estes metais formam a liga chamada ouro branco;
- b. Os difratogramas de raios-X mostraram que as amostras A e B apresentaram perfis semelhantes, contendo as espécies AuCu_3 e $\text{Au}_{22}\text{Cu}_{33}\text{Zn}_{45}$;
- c. Ambas as amostras possuem Au, Ag e Cu em altos teores segundo a FRX e comprovou-se pelo MEV que o Zn, Sn e Ni apresentaram baixos teores;
- d. Os principais metais na liga de sucata de jóias de 10k, determinados pela análise química por espectrometria de absorção atômica, são Au, Ag e Cu, sendo os teores para a amostra A: 45,39% de Au, 16,84% de Ag e 35,91% de Cu; e para a amostra B: 46,71% de Au, 3,90% de Ag e 39,92% de Cu.

A rota hidrometalúrgica adotada para a recuperação de ouro e prata a partir de sucata de jóias de 10k consistiu de uma lixiviação preliminar com HNO_3 para extrair a prata, seguida de uma lixiviação com água régia do resíduo sólido de ouro da lixiviação

anterior. A recuperação da prata ocorreu pela calcinação do AgCl obtido com a adição de NaCl ao licor de HNO₃ e a recuperação de ouro deu-se pela precipitação com a adição de FeSO₄ ao licor de água régia.

A partir dos resultados obtidos nas etapas de lixiviação com HNO₃ e com água régia concluiu-se que:

- a. Comprovou-se que para ambas as etapas de lixiviação os percentuais de extração variam com o tempo de lixiviação, a temperatura da solução de lixiviação e a relação sólido/líquido;
- b. O planejamento estatístico a dois níveis e o método de otimização pelo passo ascendente permitiram a avaliação dos resultados para se obter as melhores condições para lixiviar a sucata de jóias e, assim, se estabelecer uma rota hidrometalúrgica com uma abordagem de engenharia acessível aos joalheiros;
- c. Na lixiviação com HNO₃ determinou-se que a variável de maior influência na extração da prata para a amostra A foi a temperatura e para a amostra B foi o tempo e a temperatura de lixiviação. A partir dos resultados obtidos pelo método de otimização do passo ascendente para 0,5g de amostra, definiu-se que as condições ótimas para uma total lixiviação da prata e do cobre para a amostra A são: 32ml de HNO₃, 1,5 horas e temperatura de 41°C. Para a amostra B as condições ótimas são: 45ml de HNO₃, 2,25 horas e 43°C. Estes resultados mostraram que para ambas as amostras se requer uma temperatura média de 42°C para atingir a máxima extração de prata e cobre. Além disso, são necessários maiores volume de reagente (HNO₃) e tempo de lixiviação para a amostra B em comparação com a amostra A, para obter-se a máxima extração de prata. Isto poderia ser explicado pela presença de outros metais constituintes na liga da sucata desta amostra que mesmo em baixos teores poderiam influenciar a extração da prata;
- d. O resíduo sólido de ouro obtido na lixiviação com HNO₃ nas condições ótimas apresentou um teor próximo a 96%, segundo os resultados do MEV. Assim, a lixiviação inicial com HNO₃ permitiu aumentar o teor de ouro da alimentação da etapa de lixiviação com água régia de 45% da sucata original para um teor de 96%;

- e. Pelo método de planejamento fatorial a dois níveis determinou-se que a lixiviação com água régia do resíduo sólido de ouro na amostra A sofreu forte influência do tempo e a temperatura de lixiviação. Para a amostra B nenhuma variável apresentou influência sobre o percentual de extração de ouro, ao nível de confiança estatística de 95%, mas para uma confiança de 70% a temperatura apresentou influência. As condições ótimas para a lixiviação com 0,04L de água régia para a amostra A foram: 0,140g de resíduo sólido de ouro previamente lixiviado com HNO_3 , 0,85 horas (51 minutos) e temperatura de 43°C. E para a amostra B, as condições ótimas foram: 0,056g de resíduo sólido de ouro, 0,78h (47 minutos) e 43°C. Estes resultados mostraram que em ambas as amostras se requer uma temperatura média de 43°C e tempos próximos para atingir a máxima extração de ouro;
- f. Tanto a lixiviação com HNO_3 quanto a lixiviação com água régia precisaram de uma temperatura média de 43°C para se atingir os máximos valores médios de extração de prata de 95% para a amostra A e 100% para a amostra B na lixiviação com HNO_3 e de 99% para a amostra A e 97% para a amostra B na extração de ouro na lixiviação com água régia. Sendo a temperatura a variável que apresentou influência significativa em ambas as amostras nas duas etapas da lixiviação.

Da etapa de recuperação da prata e do ouro, foi possível concluir que:

- a. Para a recuperação da prata, o melhor método foi a calcinação a partir de AgCl , obtendo um teor de 94% de Ag (940 milésimas) sendo que os principais contaminantes foram o Au e o Sn com teores de 2% aproximadamente;
- b. Dos métodos empregados para a recuperação do ouro, determinou-se que a precipitação com FeSO_4 apresentou os melhores resultados, obtendo-se teores de 98,7% de Au (23,7k) sendo que a prata foi a impureza de maior teor (0,72%). Verificou-se um aumento no teor da prata após a etapa da fundição do produto da precipitação com FeSO_4 . Com isto pode-se concluir que a fundição do produto tem que ser realizado em um ambiente fechado para evitar a contaminação com outros metais.

7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Em razão da crise financeira mundial ocorrida ao final de 2008, a sociedade atravessa tempos difíceis, com uma grande incerteza em todos os mercados. Na atualidade o petróleo e o ouro regem as bolsas de valores. O preço dos metais preciosos depende da oferta e da demanda, mantendo seu poder aquisitivo ao longo do tempo. Isto se deve, primeiramente, porque os metais preciosos são escassos, embora a quantidade deles aumente a cada ano como resultado da mineração, sendo que a proporção é menor em comparação com a oferta disponível (MOLINA, 2008). Todos estes aspectos têm contribuído para o alto preço dos metais preciosos e que tem aumentado significativamente nos últimos anos.

Adicionado ao alto valor dos metais preciosos, muitos resíduos são gerados na fabricação das jóias, os quais se perdem pela falta de conhecimento técnico para a sua recuperação. Uma grande parte destes resíduos contém altos teores de metais preciosos, tais como, ouro, prata e metais do grupo da platina.

Ao contrário do que acontece com a recuperação de ouro a partir do minério, não existe muita informação técnica disponível no mercado para a recuperação de ouro a partir de sucata de jóias. Com base nesta realidade, esta dissertação de mestrado avaliou uma rota hidrometalúrgica para a recuperação de ouro e prata contidos em sucata de jóias à base de ouro visando dar uma abordagem de engenharia para uma rota empírica empregada por joalheiros. Os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado possuem potencial para beneficiar, principalmente, o setor de joalherias de pequeno e médio porte. Deve-se destacar que os resultados também poderão ser utilizados por outros setores, tais como, odontologia, computação e outros.

Os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado podem direcionar pesquisas futuras no que se refere à otimização para a recuperação dos metais preciosos, não só a partir de sucata de jóias, como também de uma grande variedade de resíduos que contenham estes metais valiosos em elevados teores e que, no momento, não estejam sendo recuperados.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O campo da pesquisa tecnológica para a recuperação de metais preciosos é muito amplo, limitando o estudo aprofundado das diversas técnicas e rotas de processamento.

Os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado para o tratamento de sucatas de jóias basearam-se na rota de lixiviação com HNO_3 e com água régia, seguida da recuperação de ouro e prata por calcinação e precipitação com FeSO_4 . Contudo, existem outros métodos aplicados à recuperação metálica que podem alcançar melhores resultados e que possuem potencial para serem testados. Alguns destes métodos para a recuperação do ouro são a cupelação, a célula de Fizzer e o processo pirometalúrgico. Assim também existem outros reagentes que podem se empregar para precipitar o ouro solubilizado no licor de lixiviação tais como formaldeído, ácido oxálico, dióxido de enxôfre gasoso, hidrazina, metabisulfito de sódio, entre outros. E para recuperar a prata podem-se testar os métodos de redução com soda cáustica e formaldehído, redução com cinza de carbonato de sódio, redução com borohidrato de sódio, redução com hidrosulfito de sódio e precipitação com dextrosa.

As amostras de sucata de jóias utilizadas neste trabalho de dissertação não continham teores significativos dos metais do grupo da platina e, por isso, não foram estudados. Por outro lado, seria conveniente o estudo de métodos de extração e recuperação destes metais que também possuem um alto valor de mercado.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALSIMA, J. *El oro*. (Tomo 2). España: Alsina, 1989. 25-29 e 191-245p.

BARRIENTOS, C. *Evaluación de dos Métodos de Recuperación y Refinación de los Metales Preciosos a Nivel Laboratorio a partir de los Desperdicios con Alto Contenido de Oro*. Guatemala: Facultad de Ingeniería, USAC, 2003. 125p. (Monografía, Engenharia Química).

BOX, G. P., HUNTER, W. G., HUNTER, P. J. *Statistics for Experimenters*. New York-USA : Ed. John Wiley & Sons Inc. , 1988. 653p.

CIMINELLI, V. *Introdução ao Processamento Aquoso*. Belo Horizonte: UFMG, 2006. 150p.

CORTI, C. W. *Recovery and Refining of Gold Jewelry Scraps and Wastes*. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology. United States of America, 2002. 20p.

DUCKWORTH, W. E.. *Statistical Techniques in Technological Research*. Ed. Methuen & Co. Ltd., 1960. 303p.

GEANKOPLIS, C. J. Procesos de separación líquido-líquido y sólido-fluido. In: GEANKOPLIS, C. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. 3 ed. México: Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., 1998. 773-832p.

GEOFFROY, N., CARDARELLI, F. *A Method for Leaching or Dissolving Gold from Ores or Precious Metal Scrap*. United States of America: August, 2005.

GOLDMINE WORLD. *Instructions for Large Scale Gold Refining By the Aqua Regia Acid Method*. United States of America, Novembro 2007. Disponível em: <http://www.goldmineworld.net/Aquaregia.html>

KITCO, Inc., *Precious Metal Historical Charts*. United States of America: Março 2008.
Disponível em: <http://www.kitco.com>.

LOEWEN, R. *Small Scale Refining of Jewelers Wastes*. United States of America:
Met-Chem Research Inc., 1995. 250p.

MARSDEN, J., HOUSE, I. *Recovery* In: MARSDEN, J., HOUSE, I. *The Chemistry of Gold Extraction*. England: Ellis Horwood Limited, 1992. 379-419p.

McCREIGHT, T. *The Complete Metalsmith an Illustrated Handbook*. Unites States of America: Davis Publications, Inc., 1982. 20p.

MOLINA, J. R., El dólar Vs. el oro comprando petróleo. República Bolivariana de Venezuela: Outubro 2008. Disponível em: <http://aporrea.org/tiburon/a65665.html>

SCHNELLER, D. *The Santa Fe symposium on Jewelry Manufacturing Technology 1989*. United States of America: Met-Chem Research Inc., 1990. 331-351p.

SHOR INTERNATIONAL CORPORATION. *Precious Metal Recovery*. United States of America: Novembro 2007. Disponível em: <http://shorinternational.com/contents.htm>.

TREYBAL, R. Lixiviación In: TREYBAL, R. *Operaciones de Transferencia de Masa*. 2 ed. México: Mc Graw Hill, 1980.

VON NEUMAN, R. *The Design and Creation of Jewelry*. 3 ed. United States of America: Chilton Book Company. 1-6 p.

10 ANEXOS

Anexo 10-1: Tabela do Teste T de Student

Anexo 10-2: Resultados da Caracterização dos Testes Exploratórios

Anexo 10-3: Resultados da Caracterização das Amostras

Anexo 10-4: Resultados da Caracterização dos Produtos da Lixiviação com HNO_3

Anexo 10-5: Resultados da Caracterização dos Produtos da Lixiviação com HNO_3 nas condições ótimas

Anexo 10-6: Resultados da Caracterização dos Produtos da Lixiviação com Água Régia

Anexo 10-7: Resultados da Caracterização dos Produtos da Lixiviação com Água Régia nas condições ótimas

Anexo 10-8: Resultados da Caracterização dos Produtos da Recuperação da Prata

Anexo 10-9: Resultados da Caracterização dos Produtos da Recuperação do Ouro

10.1 TABELA DO TESTE T DE STUDENT

Degrees of freedom <i>n</i>	Probability of a deviation greater than <i>t</i>											
	0.005	0.010	0.025	0.050	0.10	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45
1	63.657	31.821	12.706	6.314	3.078	1.963	1.376	1.000	.727	.510	.325	.158
2	9.925	6.965	4.303	2.920	1.886	1.386	1.061	.816	.617	.415	.289	.142
3	5.841	4.541	3.182	2.353	1.638	1.250	.978	.765	.584	.424	.277	.137
4	4.604	3.747	2.776	2.132	1.533	1.190	.941	.741	.569	.414	.271	.134
5	4.032	3.365	2.571	2.015	1.476	1.156	.920	.727	.559	.408	.267	.132
6	3.707	3.143	2.447	1.943	1.440	1.134	.906	.718	.553	.404	.265	.131
7	3.499	2.998	2.365	1.895	1.415	1.119	.896	.711	.549	.402	.263	.130
8	3.355	2.896	2.306	1.860	1.397	1.108	.889	.706	.546	.399	.262	.130
9	3.250	2.821	2.262	1.833	1.383	1.100	.883	.703	.543	.398	.261	.129
10	3.169	2.764	2.228	1.812	1.372	1.093	.879	.700	.542	.397	.260	.129
11	3.106	2.718	2.201	1.796	1.363	1.088	.876	.697	.540	.396	.260	.129
12	3.055	2.681	2.179	1.782	1.356	1.083	.873	.695	.539	.395	.259	.128
13	3.012	2.650	2.160	1.771	1.350	1.079	.870	.694	.538	.394	.259	.128
14	2.977	2.624	2.145	1.761	1.345	1.076	.868	.692	.537	.393	.258	.128
15	2.947	2.602	2.131	1.753	1.341	1.074	.866	.691	.536	.393	.258	.128
16	2.921	2.583	2.120	1.746	1.337	1.071	.865	.690	.535	.392	.258	.128
17	2.898	2.567	2.110	1.740	1.333	1.069	.863	.689	.534	.392	.257	.128
18	2.878	2.552	2.101	1.734	1.330	1.067	.862	.688	.534	.392	.257	.127
19	2.861	2.539	2.093	1.729	1.328	1.066	.861	.688	.533	.391	.257	.127
20	2.845	2.528	2.086	1.725	1.325	1.064	.860	.687	.533	.391	.257	.127
21	2.831	2.518	2.080	1.721	1.323	1.063	.859	.686	.532	.391	.257	.127
22	2.819	2.508	2.074	1.717	1.321	1.061	.858	.686	.532	.390	.256	.127
23	2.807	2.500	2.069	1.714	1.319	1.060	.858	.685	.532	.390	.256	.127
24	2.797	2.492	2.064	1.711	1.318	1.059	.857	.685	.531	.390	.256	.127
25	2.787	2.485	2.060	1.708	1.316	1.058	.856	.684	.531	.390	.256	.127
26	2.779	2.479	2.056	1.706	1.315	1.058	.856	.684	.531	.390	.256	.127
27	2.771	2.473	2.052	1.703	1.314	1.057	.855	.684	.531	.389	.256	.127
28	2.763	2.467	2.048	1.701	1.313	1.056	.855	.683	.530	.389	.256	.127
29	2.756	2.462	2.045	1.699	1.311	1.055	.854	.683	.530	.389	.256	.127
30	2.750	2.457	2.042	1.697	1.310	1.055	.854	.683	.530	.389	.256	.127
∞	2.576	2.326	1.960	1.645	1.282	1.036	.842	.674	.524	.385	.253	.126

The probability of a deviation numerically greater than *t* is twice the probability given at the head of the table.

*This table is reproduced from "Statistical Methods for Research Workers" with the generous permission of the author, professor R. A. Fisher, and publishers, Messrs. Oliver and Boyd

10.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS TESTES EXPLORATORIOS

Tabela X.1: Resultados dos testes exploratórios

Análise química do licor de lixiviação						
Reagente	Água régia	A			B	AB
		HNO ₃ e Água régia	HNO ₃ duas etapas	H ₂ SO ₄	Água régia	Água régia
AA	Au: 33,92% Ag: 0,11% Cu: 35,49%	Au: 37,90% Ag: 0,18% Cu: 36,66% Zn: 4,26% Ni: 0,04% Sn: 1,79%	Au: 0,10% Ag: 0,04% Cu: 33,48%	Au: 0,04% Ag: 0% Cu: 0,62%	Au: 39,34% Ag: 0,01% Cu: 42,34%	Au: 39,97% Ag: 0,09% Cu: 40,85%
Análise física do produto						
Produto	Prata precipitada	Prata precipitada	Resíduo de Au sólido	Resíduo de Au sólido	Prata precipitada	Prata precipitada
DRX	AgCl	-	-	-	AgCl	AgCl Au ₃ Cu
MEV	Au: 4,17% Ag: 64,05% Cu: 0,43% Ni: 0,50% Zn: 0,50% Sn: 0,42% Cl: 17,60% Al: 0,24% Fe: 0,32% Si: 0,29% O: 11,49% Na: 0,01%	Au: 3,71% Ag: 66,16% Cu: 0,37% Ni: 0,44% Zn: 0,43% Sn: 0,42% Cl: 18,53% Al: 0,22% Fe: 0,26% Si: 0,26% O: 9,19% Na: 0,01%	Au: 94,40% Ag: 3,54% Cu: 1,07% Ni: 0,41% Zn: 0,10% Sn: 0,54%	-	Au: 5,35% Ag: 67,00% Cu: 0,55% Ni: 0,47% Zn: 0,56% Sn: 0,02% Cl: 19,05% Rh: 1,24% Al: 0,11% Fe: 0,30% Si: 0,30% O: 5,20% Na: 0,01%	Au: 4,17% Ag: 63,65% Cu: 0,54% Ni: 0,46% Zn: 0,43% Sn: 0,51% Cl: 18,15% Rh: 1,04% Al: 0,33% Fe: 0,28% Si: 3,21% O: 7,13% Na: 0,10%

(-) Análise não realizada

10.3 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Tabela X.2: Caracterização das amostras de limalhas dos grupos A e B por MEV

Amostra	Ponto	%Au	%Ag	%Rb	%Cd	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn	% Total
A	Area 1	57,86	13,87	0,01	0,02	0,19	22,85	0,97	4,24	99,99
	Area 2	54,72	13,14	0,01	0,02	0,24	25,77	0,91	5,22	100,01
	Area 3	56,88	12,14	0,01	0,02	0,02	25,14	0,96	4,85	100,01
			56,48	13,05	0,01	0,02	0,15	24,59	0,94	4,77
B	Area 1	56,46	5,75	0,01	0,02	0,37	28,71	2,45	6,22	99,99
	Area 2	57,4	5,22	0,01	0,02	0,17	29,92	1,38	5,87	99,99
	Area 3	55,29	9,69	0,02	0,03	0,03	31,76	0,58	2,60	100,00
			56,38	6,89	0,01	0,02	0,19	30,13	1,47	4,90

Tabela X.3: Caracterização das amostras dos grupos A e B por espectrométrica de absorção atômica

	Amostra A			Amostra B		
	CA1	CA2	CA1+CA2	CB1	CB2	CB1+CB2
Amostra (mg)	500	500	500	500	198	500
Reagente	HNO3	Água régia		HNO3	Água régia	
Volume (ml)	200	200		200	200	
Au (mg/L)	0	1134,83		0	1167,67	
Ag (mg/L)	418,91	2,05		95,86	1,68	
Cu (mg/L)	894,21	3,44		994,33	3,69	
Zn (mg/L)	228,77	0,63		262,80	0,67	
Ni (mg/L)	3,20	0,06		28,10	0,05	
Sn (mg/L)	0	0		0	0	
Pb (mg/L)	0,14	0,01		0	0,04	
Fe (mg/L)	0,21	0,47		0,26	0,44	
Au (mg)	0	226,97	226,97	0	233,53	233,53
Ag (mg)	83,78	0,41	84,19	19,17	0,34	19,51
Cu (mg)	178,84	0,69	179,53	198,87	0,74	199,60
Zn (mg)	45,75	0,13	45,88	52,56	0,13	52,69
Ni (mg)	0,64	0,01	0,65	5,62	0,01	5,63
Sn (mg)	0	0	0	0	0	0
Pb (mg)	0,03	0	0,03	0	0,01	0,01
Fe (mg)	0,04	0,09	0,14	0,05	0,09	0,14
Au (%)			45,39%			46,71%
Ag (%)			16,84%			3,90%
Cu (%)			35,91%			39,92%
Zn (%)			9,18%			10,54%
Ni (%)			0,13%			1,13%
Sn (%)			0%			0%
Pb (%)			0,01%			0%
Fe (%)			0,03%			0,03%

10.4 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA LIXIVIAÇÃO COM HNO₃

Tabela X.4: Caracterização dos licores da lixiviação com HNO₃ para a amostra A por espectrométrica de absorção atômica

Teste	A1-1	A2-1	A1-2	A2-2	A1-3	A2-3	A1-4	A2-4	A1-5	A2-5	A1-6	A2-6	A1-7	A2-7	A1-8	A2-8
Reagente	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃
Volume (ml)	40	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Tempo (h)	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Amostra (g)	0,497	0,501	0,500	0,502	0,502	0,500	0,500	0,500	0,501	0,500	0,501	0,502	0,500	0,499	0,502	0,500
Temperatura media (°C)	26,30	27,50	60,80	59,00	26,72	27,78	62,44	59,56	27,00	28,20	61,80	59,20	26,56	28,28	59,89	59,11
Au resíduo (g)	0,275	0,271	0,252	0,254	0,243	0,244	0,229	0,228	0,307	0,306	0,285	0,293	0,275	0,281	0,258	0,261
Au teórico (g)	0,226	0,227	0,227	0,228	0,228	0,227	0,227	0,227	0,227	0,227	0,227	0,228	0,227	0,227	0,228	0,227
Au total lixiviado (g)	0,006	0,007	0,007	0,006	0,006	0,007	0,006	0,006	0,007	0,007	0,005	0,004	0,007	0,007	0,005	0,005
% Au lixiviado	2,63%	2,87%	3,08%	2,65%	2,81%	2,91%	2,73%	2,53%	3,17%	3,10%	2,34%	1,85%	2,91%	3,05%	2,32%	2,08%
Ag teórico (g)	0,084	0,084	0,084	0,085	0,085	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,085	0,084	0,084	0,085	0,084
Ag total lixiviado (g)	0,072	0,079	0,078	0,073	0,078	0,080	0,075	0,070	0,087	0,085	0,063	0,051	0,078	0,084	0,064	0,057
% Ag lixiviado	85,82%	93,58%	92,08%	86,57%	91,69%	95,28%	89,47%	82,76%	100,00%	100,00%	74,51%	60,46%	92,74%	99,54%	75,20%	68,14%
Cu teórico (g)	0,178	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,179	0,180	0,180
Cu total lixiviado (g)	0,087	0,132	0,120	0,146	0,093	0,136	0,131	0,140	0,077	0,103	0,138	0,105	0,095	0,134	0,119	0,134
% Cu lixiviado	48,78%	73,47%	66,77%	81,26%	51,64%	75,55%	72,88%	77,73%	42,83%	57,30%	76,71%	58,33%	52,70%	74,90%	66,11%	74,55%

Tabela X.5: Caracterização dos licores da lixiviação com HNO₃ para a amostra B por espectrométrica de absorção atômica

Teste	B1-1	B2-1	B1-2	B2-2	B1-3	B2-3	B1-4	B2-4	B1-5	B2-5	B1-6	B2-6	B1-7	B2-7	B1-8	B2-8
Reagente	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃
Volume (ml)	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Tempo (h)	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Amostra (g)	0,500	0,500	0,500	0,500	0,501	0,498	0,500	0,501	0,501	0,500	0,500	0,500	0,498	0,500	0,500	0,499
Temperatura média (°C)	26,00	27,40	61,20	59,80	26,67	27,67	60,67	62,00	26,40	27,60	60,20	62,00	26,67	27,78	59,44	61,89
Au resíduo (g)	0,348	0,361	0,254	0,253	0,272	0,276	0,220	0,222	0,331	0,341	0,252	0,247	0,329	0,335	0,234	0,223
Au teórico (g)	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234	0,233	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234	0,233	0,234	0,234	0,233
Au total lixiviado (g)	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
% Au lixiviado	0,60%	0,62%	0,59%	0,72%	0,69%	0,59%	0,69%	0,68%	0,54%	0,48%	0,65%	0,60%	0,69%	0,75%	0,63%	0,59%
Ag	0,017	0,017	0,017	0,020	0,018	0,017	0,020	0,019	0,015	0,013	0,018	0,017	0,018	0,021	0,018	0,016
Ag teórico (g)	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,019	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,019	0,020	0,020	0,019
Ag total lixiviado (g)	0,017	0,017	0,017	0,021	0,018	0,017	0,020	0,020	0,015	0,014	0,018	0,017	0,018	0,022	0,018	0,017
% Ag lixiviado	88,70%	87,94%	88,38%	100,00%	90,98%	88,22%	100,00%	100,00%	79,22%	70,82%	94,21%	88,07%	94,06%	100,00%	91,24%	86,25%
Cu teórico (g)	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,199	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,199	0,200	0,200	0,199
Cu total lixiviado (g)	0,104	0,145	0,195	0,193	0,163	0,185	0,187	0,195	0,098	0,175	0,157	0,184	0,148	0,156	0,176	0,186
% Cu lixiviado	51,92%	72,51%	97,54%	96,45%	81,55%	93,05%	93,63%	97,36%	48,80%	87,55%	78,46%	92,05%	74,58%	77,92%	88,18%	93,42%

Tabela X.6: Resultados da caracterização do resíduo sólido de ouro resultante da lixiviação com HNO₃ dos grupos A e B por MEV

Amostra	Ponto	%Au	%Ag	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn
A1-4 Au	área 1	97,79	0,22	0,15	0,7	0,55	0,59
	área 2	97,92	0,23	0,24	0,7	0,36	0,55
	área 3	97,73	0,31	0,11	1	0,36	0,48
		97,81	0,25	0,17	0,80	0,42	0,54
A2-5 Au	área 1	94,93	2,57	0,18	1,94	0,35	0,02
	área 2	95,19	2,6	0,24	1,62	0,34	0,01
	área 3	93,64	3,48	0,2	2,19	0,47	0,02
		94,59	2,88	0,21	1,92	0,39	0,02
B1-4 Au	área 1	98,44	0,13	0,14	0,61	0,27	0,41
	área 2	98,51	0,18	0,01	0,75	0,34	0,22
	área 3 (partícula maior)	97,00	1,14	0,01	1,62	0,23	0,01
	área 4 (partícula maior)	85,3	1,17	0,68	5,73	0,45	0,93
		94,81	0,66	0,21	2,18	0,32	0,39
B1-5 Au	área 1	92,71	1,44	0,01	4,84	0,28	0,72
	área 2	95,67	0,92	0,14	3,05	0,21	0,01
	área 3	95,32	1,15	0,15	2,96	0,21	0,21
		94,57	1,17	0,10	3,62	0,23	0,31

Tabela X.7: Resultados da caracterização do AgCl precipitado resultante da lixiviação com HNO₃ dos grupos A e B por MEV

Amostra	Ponto	%Au	%Ag	%Cl	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn
A1-4 Ag	área 1	5,53	69,8	22,61	0,01	0,81	0,54	0,7
	área 2	7,16	68,07	22,39	0,05	0,84	0,77	0,72
	área 3	8,66	65,69	22,55	0,07	1,26	0,87	0,89
		7,12	67,85	22,52	0,04	0,97	0,73	0,77
A2-2 Ag	área 1	3,42	71,35	23,95	0,02	0,4	0,41	0,46
	área 2	9,15	64,96	22,95	0,08	1,11	0,73	1,03
	área 3	3,67	72,12	23,04	0,02	0,36	0,4	0,4
		5,41	69,48	23,31	0,04	0,62	0,51	0,63
A2-5 Ag	área 1	4,91	71,26	22,34	0,03	0,56	0,41	0,5
	área 2	4,17	71,33	23,04	0,02	0,57	0,51	0,35
	área 3	4,56	70,95	23,03	0,03	0,56	0,44	0,44
		4,55	71,18	22,80	0,03	0,56	0,45	0,43
B1-4 Ag	área 1	4,08	58,46	18,96	0,33	0,52	0,46	0,52
	área 2	6,06	57,09	19,72	0,05	0,89	0,73	0,7
	área 3	6,69	57,89	19,38	0,59	0,75	0,76	0,87
		5,61	57,81	19,35	0,32	0,72	0,65	0,70
B1-5 Ag	área 1	3,96	59,45	19,15	1,01	0,41	0,28	0,43
	área 2	3,51	56,7	18,15	0,5	0,46	0,29	0,42
	área 3	3,98	61,61	19,7	0,18	0,62	0,26	0,66
		3,82	59,25	19,00	0,56	0,50	0,28	0,50

10.5 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA LIXIVIAÇÃO COM HNO_3 NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS

Tabela X.8: Resultados dos licores da lixiviação com HNO₃ nas condições ótimas para as amostras A e B por espectrométrica de absorção atômica

Teste	A		B	
	OA-2	OA-3	OB-2	OB-3
Reagente	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃
Volume	32 ml	32 ml	45 ml	45 ml
Tempo (h)	1,50	1,50	2,25	2,25
Amostra (g)	0,500	0,502	0,500	0,501
T media (°C)	41,86	41,57	43,60	42,20
Au teórico (g)	0,23	0,23	0,23	0,23
Au total lixiviado (g)	0	0	0	0
% Au lixiviado	0%	0%	0%	0%
Ag teórico (g)	0,08	0,08	0,02	0,02
Ag total lixiviado (g)	0,09	0,08	0,02	0,02
% Ag lixiviado	100,00%	90,13%	100,00%	100,00%
Cu teórico (g)	0,18	0,18	0,20	0,20
Cu total lixiviado (g)	0,17	0,18	0,22	0,20
% Cu lixiviado	96,86%	100,00%	100,00%	100,00%

Tabela X.9: Resultados da caracterização do resíduo sólido de Au da lixiviação com HNO₃ nas condições ótimas por MEV

Amostra	Ponto	%Au	%Ag	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn	% Total
OA-2	área 1 partículas maiores	94,16	2,44	0,16	2,83	0,4	0,01	100
	área 2 partículas menores	97,89	0,96	0,39	0,53	0,22	0,02	100,01
	área 3 partículas maiores	94,6	2,02	0,75	2,27	0,34	0,02	100
	área 4 partículas menores	96,78	1,18	1,17	0,48	0,36	0,02	99,99
		95,86	1,65	0,62	1,53	0,33	0,02	
OA-3	área 1 partículas menores	98,34	0,77	0,34	0,43	0,11	0,01	100
	área 2 partículas maiores	97,82	1,07	0,33	0,59	0,17	0,01	99,99
	área 3 partículas maiores	96,00	1,97	0,78	0,92	0,31	0,02	100
	área 4 partículas menores	98,49	0,48	0,36	0,48	0,19	0,01	100,01
		97,66	1,07	0,45	0,61	0,20	0,01	
OB-2	área 1 partículas maiores	97,3	0,91	0,4	1,19	0,19	0,01	100
	área 2 partículas menores	96,42	1,13	0,87	1,23	0,34	0,02	100,01
	área 3 partículas maiores	96,36	0,95	0,52	1,9	0,26	0,01	100
	área 4 partículas menores	96,51	1,55	0,72	0,87	0,34	0,02	100,01
		96,65	1,14	0,63	1,30	0,28	0,02	
OB-3	área 1 partículas maiores	95,18	1,64	0,75	2,24	0,18	0,01	100
	área 2 partículas maiores	95,92	1,08	0,66	2,12	0,21	0,01	100
	área 3 partículas maiores	95,08	1,06	0,67	2,78	0,4	0,01	100
		95,39	1,26	0,69	2,38	0,26	0,01	

10.6 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA RÉGIA

Tabela X.10: Caracterização dos licores da lixiviação com água régia para a amostra A por espectrométrica de absorção atômica

Teste	A3-1	A4-1	A3-2	A4-2	A3-3	A4-3	A3-4	A4-4	A3-5	A4-5	A3-6	A4-6	A3-7	A4-7	A3-8	A4-8
Reagente	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia
Volume (ml)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Tempo (h)	0,33	0,33	0,33	0,33	1,00	1,00	1,00	1,00	0,33	0,33	0,33	0,33	1,00	1,00	1,00	1,00
Amostra (g)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
T media (°C)	25,33	26,00	61,33	62,33	26,71	25,71	62,00	62,43	27,00	26,00	61,67	62,67	26,71	26,00	61,86	61,57
Au teórico (g)	0,100	0,102	0,101	0,099	0,099	0,102	0,100	0,101	0,199	0,203	0,200	0,202	0,200	0,201	0,201	0,201
Au resíduo (g)	0,027	0,002	0	0	0,003	0,002	0	0	0,098	0,024	0,002	0	0,007	0	0	0
Au lixiviado (g)	0,071	0,085	0,111	0,111	0,106	0,105	0,112	0,106	0,100	0,176	0,208	0,194	0,213	0,193	0,201	0,190
% Au lixiviado	70,58%	83,27%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	50,08%	86,79%	100,00%	96,13%	100,00%	95,93%	99,86%	94,29%
Ag teórico (g)	0,100	0,102	0,101	0,099	0,099	0,102	0,100	0,101	0,199	0,203	0,200	0,202	0,200	0,201	0,201	0,201
Ag liviado (g)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
% Ag lixiviado	0,90%	0,80%	0,80%	0,95%	1,29%	1,35%	0,84%	1,28%	0,76%	0,78%	0,65%	0,61%	0,90%	1,13%	0,61%	0,48%
Cu teórico (g)	0,100	0,102	0,101	0,099	0,099	0,102	0,100	0,101	0,199	0,203	0,200	0,202	0,200	0,201	0,201	0,201
Cu lixiviado (g)	0,004	0,004	0,001	0,001	0,004	0,004	0,000	0,003	0,009	0,006	0,007	0,003	0,004	0,004	0,002	0,001
% Cu lixiviado	4,05%	4,39%	0,61%	0,98%	4,15%	3,96%	0,48%	2,58%	4,39%	2,89%	3,49%	1,50%	1,86%	2,07%	1,23%	0,59%

Tabela X.11: Caracterização dos licores da lixiviação com água régia para a amostra B por espectrométrica de absorção atômica

Teste	A3-1	A4-1	A3-2	A4-2	A3-3	A4-3	A3-4	A4-4	A3-5	A4-5	A3-6	A4-6	A3-7	A4-7	A3-8	A4-8
Reagente	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia
Volume (ml)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Tempo (h)	0,33	0,33	0,33	0,33	1,00	1,00	1,00	1,00	0,33	0,33	0,33	0,33	1,00	1,00	1,00	1,00
Amostra (g)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
T media (°C)	25,33	26,00	61,33	62,33	26,71	25,71	62,00	62,43	27,00	26,00	61,67	62,67	26,71	26,00	61,86	61,57
Au teórico (g)	0,100	0,102	0,101	0,099	0,099	0,102	0,100	0,101	0,199	0,203	0,200	0,202	0,200	0,201	0,201	0,201
Au resíduo (g)	0,027	0,002	0	0	0,003	0,002	0	0	0,098	0,024	0,002	0	0,007	0	0	0
Au lixiviado (g)	0,071	0,085	0,111	0,111	0,106	0,105	0,112	0,106	0,100	0,176	0,208	0,194	0,213	0,193	0,201	0,190
% Au lixiviado	70,58%	83,27%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	50,08%	86,79%	100,00%	96,13%	100,00%	95,93%	99,86%	94,29%
Ag teórico (g)	0,100	0,102	0,101	0,099	0,099	0,102	0,100	0,101	0,199	0,203	0,200	0,202	0,200	0,201	0,201	0,201
Ag liviado (g)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
% Ag lixiviado	0,90%	0,80%	0,80%	0,95%	1,29%	1,35%	0,84%	1,28%	0,76%	0,78%	0,65%	0,61%	0,90%	1,13%	0,61%	0,48%
Cu teórico (g)	0,100	0,102	0,101	0,099	0,099	0,102	0,1	0,101	0,199	0,203	0,2	0,202	0,2	0,201	0,201	0,201
Cu lixiviado (g)	0,004	0,004	0,001	0,001	0,004	0,004	0	0,003	0,009	0,006	0,007	0,003	0,004	0,004	0,002	0,001
% Cu lixiviado	4,05%	4,39%	0,61%	0,98%	4,15%	3,96%	0,48%	2,58%	4,39%	2,89%	3,49%	1,50%	1,86%	2,07%	1,23%	0,59%

10.7 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA LIXIVIAÇÃO COM ÁGUA RÉGIA NAS CONDIÇÕES ÓTIMAS

Tabela X.12: Resultados dos licores da lixiviação com água régia nas condições ótimas para as amostras A e B por espectrométrica de absorção atômica

Teste	A		B	
	OA-4	OA-5	OB-4	OB-5
Reagente	Água Régia	Água Régia	Água Régia	Água Régia
Volume (ml)	40,00	40,00	40,00	40,00
Tempo (h)	0,85	0,85	0,78	0,78
Amostra (g)	0,138	0,140	0,057	0,056
T média (°C)	43,83	43,00	43,33	42,33
Au teórico (g)	0,138	0,140	0,057	0,056
Au resíduo (g)	0	0	0	0
Au lixiviado (g)	0,138	0,137	0,054	0,056
% Au lixiviado	100,00%	97,80%	93,90%	100,00%
Ag teórico (g)	0,138	0,14	0,057	0,056
Ag lixiviado (g)	0,001	0,001	0	0
% Ag lixiviado	0,62%	0,84%	0,66%	0,81%
Cu teórico (g)	0,138	0,14	0,057	0,056
Cu lixiviado (g)	0,003	0,001	0,001	0,001
% Cu lixiviado	2,32%	0,62%	1,56%	2,32%

10.8 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA RECUPERAÇÃO DA PRATA

Tabela X.13: Resultados da caracterização dos produtos da recuperação da prata por MEV

Amostra	Ponto	%Au	%Ag	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn	%S	%Cl	%O	%Fe
Cementação com pó Zn metálico	área 1	2,25	44,32	0,92	0,3	0,35	29,5	1,31	1,27	19,44	0,35
	área 2	0,58	46,54	1,21	0,23	0,3	25,96	1,43	1,08	22,53	0,14
	área 3	0,03	44,2	0,43	0,16	0,09	31,3	1,8	0,92	20,97	0,1
	área clara	0,72	94,47	0,00	0,11	0,25	3,04	0,67	0,45	0,02	0,25
	área escura	0,04	11,67	0,3	0,18	0,15	76,95	1,99	1,33	7,22	0,17
		0,95	45,02	0,85	0,23	0,25	28,92	1,51	1,09	20,98	0,20
Precipitação FeSO ₄ Teste 1	área 1	1,89	70,62	0,95	0,28	0,28	0,28	0,72	24,74		0,25
	área 2	3,64	69,32	0,03	0,48	0,33	0,45	0,79	24,53		0,43
	área 3	3,5	69,78	0,21	0,45	0,39	0,54	0,74	24,02		0,37
		3,01	69,91	0,40	0,40	0,33	0,42	0,75	24,43	0	0,35
Precipitação FeSO ₄ Teste 2	área 1	3,28	69,41	0,27	0,46	0,37	0,33	0,79	24,76		0,33
	área 2	2,26	70,85	0,97	0,24	0,27	0,23	0,76	24,15		0,28
	área 3	3,03	70,75	0,23	0,21	0,28	0,25	0,68	24,37		0,21
		2,86	70,34	0,49	0,30	0,31	0,27	0,74	24,43	0	0,27
AgCl	área 1	2,70	70,02	1,44	0,40	0,19	0,32	0,64	24,07		0,23
	área 2	3,16	69,38	0,56	0,37	0,25	0,40	0,74	24,70		0,43
	área 3	3,10	69,46	0,95	0,43	0,33	0,51	0,77	24,15		0,29
		2,99	69,62	0,98	0,40	0,26	0,41	0,72	24,31	0	0,32
Calcinação Teste 1	área 1	2,11	93,68	1,95	0,45	0,4	0,27	0,86			0,3
	área 2	3,03	92,22	2,74	0,54	0,21	0,27	0,74			0,24
	área 3	2,39	94,14	1,82	0,31	0,24	0,19	0,71			0,21
		2,51	93,35	2,17	0,43	0,28	0,24	0,77	0	0	0,25
Calcinação Teste 2	área 1	1,86	94,67	1,81	0,24	0,27	0,24	0,69			0,21
	área 2	1,79	94,13	2,34	0,26	0,33	0,22	0,68			0,25
	área 3	1,73	94,56	1,71	0,3	0,37	0,18	0,8			0,35
		1,79	94,45	1,95	0,27	0,32	0,21	0,72	0	0	0,27
Fundição FeSO ₄	área 1	1,76	93,35	2,04	0,35	0,49	0,23	0,73	0,81		0,24
	área 2	1,66	93,93	2,31	0,26	0,30	0,19	0,70	0,42		0,22
	área 3	1,67	93,83	1,73	0,35	0,46	0,19	0,74	0,69		0,33
		1,70	93,70	2,03	0,32	0,42	0,20	0,72	0,64	0	0,26

10.9 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA RECUPERAÇÃO DE OURO

Tabela X.14: Resultados da caracterização dos produtos da recuperação do ouro por MEV

Amostra	Ponto	%Au	%Ag	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn	%S	%Cl	%Fe
Cementação com pó Zn Teste 1	área 1	93,37	0,68	0,29	1,00	0,32	4,13	0,01		0,21
	área 2	94,13	0,79	0,45	1,14	0,47	2,71	0,01		0,3
	área 3	93,97	0,72	0,49	1,25	0,38	2,93	0,01		0,25
		93,82	0,73	0,41	1,13	0,39	3,26	0,01		0,25
Cementação com pó Zn Teste 2	área 1	93,41	0,57	0,36	1,14	0,36	3,87	0,01		0,28
	área 2	93,43	0,54	0,37	1,16	0,35	3,87	0,01		0,27
	área 3	93,47	1,04	0,52	1,15	0,36	3,25	0,01		0,19
		93,44	0,72	0,42	1,15	0,36	3,66	0,01		0,25
Cementação fundido	área 1	96,98	1,37	0,31	0,84	0,14	0,01	0	0,22	0,15
	área 2	97,36	0,82	0,41	0,83	0,26	0,01	0	0,19	0,13
	área 3	96,72	1,1	0,44	1,07	0,36	0,01	0	0,23	0,07
		97,02	1,10	0,39	0,91	0,25	0,01	0	0,21	0,12
Precipitação FeSO ₄ Teste 1	área 1	98,69	0,22	0,19	0,29	0,38	0,01	0		0,2
	área 2	98,78	0,24	0,15	0,29	0,35	0,01	0		0,18
	área 3	98,68	0,21	0,22	0,26	0,39	0,01	0		0,23
		98,72	0,22	0,19	0,28	0,37	0,01	0		0,20
Precipitação FeSO ₄ Teste 2	área 1	99,03	0,18	0,01	0,25	0,3	0,01	0		0,21
	área 2	98,42	0,28	0,25	0,38	0,43	0,02	0,01		0,22
	área 3	98,75	0,24	0,16	0,31	0,32	0,01	0,01		0,19
		98,73	0,23	0,14	0,31	0,35	0,01	0,01		0,21
Precipitação fundido	área 1	98,23	0,61	0,46	0,15	0,13	0,01	0	0,29	0,12
	área 2	98,14	0,77	0,36	0,12	0,16	0,01	0	0,32	0,11
	área 3	98,11	0,77	0,43	0,19	0,24	0,01	0	0,18	0,07
		98,16	0,72	0,42	0,15	0,18	0,01	0	0,26	0,10