

ANÁLISE DE OURO EM MINÉRIOS POR FUSÃO-COPELAÇÃO

Aluno: Cristiano Ceccatti

Orientador: Prof. Dr. Eduardo C. de Oliveira Pinto

Índice

Resumo.....	4
1 - O ouro.....	5
1.1 - Histórico.....	5
1.2 - Ocorrência.....	5
1.3 - Usos.....	6
2 - Método de análise por fusão-copelação.....	7
2.1 - Descrição geral do método.....	7
2.2 - Reagentes.....	10
3 - Caracterização da amostra de minério.....	12
4 - Preparação da amostra.....	15
5 - Teoria do ensaio de fusão-copelação.....	17
5.1 - Características de uma escória ideal.....	17
5.2 - Classificação dos silicatos.....	18
6 - Determinação do poder redutor do minério.....	18
6.1 - Objetivo.....	19
6.2 - Introdução teórica.....	19
6.3 - Procedimento experimental.....	20
6.4 - Resultados do ensaio de determinação do poder redutor.....	21
6.5 - Conclusões.....	25
7 - Proporção dos reagentes para a fusão.....	26
8 - Fusão.....	27
8.1 - Procedimentos.....	27
8.2 - Resultados.....	29
9 - Copelação.....	30
9.1 - Procedimentos.....	30
9.2 - Resultados.....	32
10 - Partição.....	32
10.1 - Procedimentos.....	32
10.2 - Resultado.....	33
11 - Conclusões.....	34
Apêndice: Programa para o cálculo dos reagentes.....	36
Referências bibliográficas.....	43

Índice de figuras

Figura 1: Ocorrência de ouro no Brasil.....	6
Figura 2: Fusão-copelação na Idade Média.....	7
Figura 3: Cadinho usado na etapa de fusão.....	8
Figura 4: Copela.....	9
Figura 5: Esquema geral do processo.....	10
Figura 6: Reagentes usados na etapa de fusão.....	12
Figura 7: Composição do minério (em % de óxidos).....	13
Figura 8: Difratoograma do minério.....	14
Figura 9: Britador de mandíbulas.....	15
Figura 10: Moinho de disco aberto e fechado.....	16
Figura 11: Quarteador Jones.....	16
Figura 12: Quantidade de agente oxidante ou redutor para a fusão.....	23
Figura 13: Equipamentos de segurança.....	27
Figura 14: Coquilha pintada com óxido de ferro.....	28
Figura 15: Produto da fusão solidificado.....	28
Figura 16: Cadinho usado e novo.....	29
Figura 17: Vista superior das copelas.....	31
Figura 18: Copelas.....	31
Figura 19: Martelo, pinça e chapa metálica.....	32
Figura 20: Chapa aquecedora e cadinho.....	33
Figura 21: Dados de entrada do programa em VBA.....	41
Figura 22: Planilha reagentes.....	42

Índice de tabelas

Tabela 1: Classificação dos silicatos.....	18
Tabela 2: Reagentes da etapa de fusão.....	26
Tabela 3: Resultados da fusão	29
Tabela 4: Resultados da copelação.....	32
Tabela 5: Resultado da partição	33

RESUMO

Devido à sua grande importância histórica e atual o ouro é um metal de alto valor e seu teor deve ser estimado mesmo em minérios de outros metais, pois, por ser um subproduto valioso, seu valor está incluído nos preços destes minérios. O método de fusão-copelação, que pode ser realizado de forma relativamente simples em laboratórios, tem alto grau de sensibilidade e pode servir perfeitamente para estimar o teor de ouro em praticamente qualquer minério.

O trabalho teve como objetivo a execução de uma análise para estimar o teor de ouro em um minério pelo método de fusão-copelação realizando todas as etapas do ensaio, e, principalmente, entender e discutir os aspectos metalúrgicos relacionados à etapa de fusão, como a relação entre os óxidos ácidos e básicos adicionados através de reagentes bem como os constituintes do minério.

Neste trabalho, procurou-se obter uma escória apropriada a partir da proporção de reagentes adicionados na etapa de fusão, determinada através da imposição de um silicato escolhido.

Para a determinação da proporção dos reagentes foi feito um programa em VBA (Visual Basic for Applications) que calcula a proporção de reagentes baseando-se no grau de silicato definido pelo usuário, através da relação de oxigênio ácido/base definida e outros dados de entrada.

1 - O ouro

1.1 - Histórico

O ouro é o metal nobre mais conhecido, cobiçado e investigado pelo homem^[1], sendo possivelmente o primeiro metal a ser descoberto pelo homem ou utilizado de alguma forma. O fato do ouro ter elevada resistência à corrosão e ocorrer também na forma nativa (pepitas), bem como sua alta maleabilidade, podem ter sido os principais fatores que geraram o grande interesse do homem por este metal.

O ouro era conhecido por muitos povos da antigüidade; pinturas egípcias de quase 5000 anos atrás exibem cenas de beneficiamento de ouro, e dentro dos sarcófagos do faraós foram encontrados ornamentos de ouro finamente laminados; foi também citado na Bíblia para descrever a fortuna de Abraão.

O ouro também foi registrado pelos gregos através da lenda dos Argonautas, que procuravam os habitantes de Colchis, que usavam peles de carneiro para captar ouro extremamente fino de aluviões. Atualmente esta lenda é interpretada por historiadores como uma expedição militar grega contra as minas de ouro da Armênia^[2].

Conhecido também pelos índios americanos, o ouro foi um dos principais motivos pelos quais os europeus dizimaram as populações nativas em seguida à descoberta da América. Em 1850 quando foi descoberto ouro na Califórnia foi gerado um grande movimento migratório nos Estados Unidos chamado de "a corrida do ouro". O ouro ainda hoje é usado como medida de riqueza e também já foi utilizado como lastro de moeda.

No Brasil o ouro foi responsável por um dos três ciclos de riqueza, posterior à cana e anterior ao café. De acordo com um documento da Câmara de São Paulo, em 1590 foi descoberta uma grande mina de ouro na Serra do Jaraguá e outra na região do Paraná, provavelmente neste ano começou o histórico do ouro no Brasil^[1].

1.2 - Ocorrência

O elemento ouro é amplamente distribuído pela crosta terrestre e na água do mar (0,1 mg/t)^[2]. Além da forma nativa o ouro ocorre associado a minerais, sendo que a ocorrência de ouro puro é extremamente raro. A concentração de ouro em minérios é normalmente apresentada em gramas por tonelada, sendo

que um minério que contém 10 gramas por tonelada pode ser considerado um minério rico. Comercialmente a pureza do ouro é dado em partes por mil ou em quilates, que é a porcentagem em peso de ouro em 24 partes, sendo que ouro puro (24 quilates) raramente é utilizado devido à sua excessiva maleabilidade. As ligas geralmente produzidas são de 12, 14, 16, 18 e 22 quilates.

Na figura a seguir são apresentadas as principais regiões com ocorrência de ouro no Brasil^[2].



Figura 1: Ocorrência de ouro no Brasil.

1.3 - Usos

O ouro têm características físicas e químicas que lhe concedem prioridades na indústria em campos como eletrônica e telecomunicações; sua maleabilidade, que já na antigüidade era aproveitada na produção de fios para vestimentas nobres, hoje permite gerar fios que transmitem sinais elétricos a velocidades não atingidas em outros metais^[1].

Além de ser extensivamente usado na produção de jóias, o ouro também é usados em janelas de aviões e naves espaciais e até em aplicações médicas e odontológicas. Além de tudo isso o ouro é um ativo financeiro com liquidez.

Valendo “pelo que ele é”, o ouro é negociado em diversas bolsas, no Brasil a BM&F permite negócios com ouro nas seguintes modalidades: disponível (negócio comum), futuro e a termo (negócios futuros) e até opções (direito de compra ou venda de ouro à determinado preço).

2 - Método de análise por fusão-copelação

2.1 - Descrição geral do método

Este método é considerado o mais antigo método de análise de ouro. Conhecido como “fire assay” em inglês, o método já era empregado pelos romanos e na Idade Média foi aperfeiçoado por químicos alemães^[1]. Apesar de vários outros métodos terem sido desenvolvidos, o método por fusão-copelação mantém seu status de “padrão dos padrões”, sendo ainda considerado o mais tradicional e confiável até o presente^[3].



Figura 2: Fusão-copelação na Idade Média.

O sucesso do método é devido aos seguintes fatores^[4]:

- Alta solubilidade de ouro e prata em chumbo metálico e sua completa insolubilidade em escórias de composição apropriada.
- Diferença de densidade entre chumbo líquido e escória, que permite a completa separação de metais preciosos e impurezas.

- Diferença de propriedades mecânicas entre chumbo e escória solidificados, que permite a completa separação após a solidificação.
- O chumbo pode ser separado dos preciosos através de uma fusão com oxidação controlada, envolvendo uma filtração seletiva de óxido de chumbo.
- A alta solubilidade da prata e a completa insolubilidade do ouro em ácido nítrico diluído.

Esta técnica é um procedimento de análise quantitativa, na qual os metais nobres são separados das impurezas por um processo de fusão e seu teor na amostra original é determinado por pesagem. O método pode ser empregado na determinação de ouro e prata em minérios, em concentrados, em vários tipos de ligas destes metais e também em ouro de alta pureza^[5].

A técnica envolve primeiramente uma fusão do minério e fundentes a aproximadamente 1150°C ^[6], junto com óxido de chumbo e um agente redutor, sendo que o próprio minério pode ser este agente. Paralelamente à formação da escória gotas de chumbo líquido são formadas coletando o ouro e prata contidos no minério.

Após a fusão a mistura é vazada em uma coquilha e o chumbo solidifica no fundo devido a sua maior densidade; após a solidificação a escória é fragmentada e o chumbo é separado da mesma. Com o auxílio de um martelo conforma-se plasticamente o chumbo na forma aproximada de um cubo^[7] liberando-o do resto da escória.

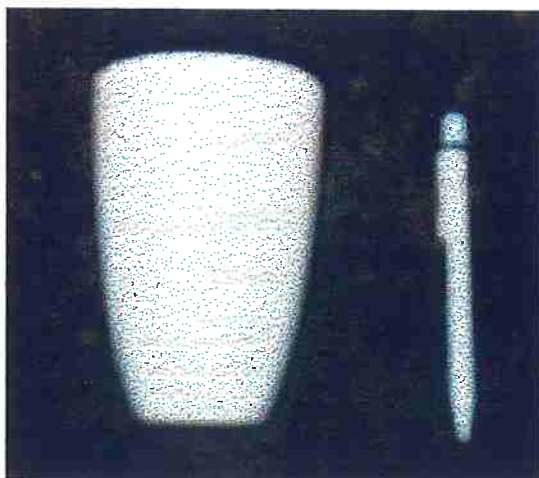


Figura 3: Cadinho usado na etapa de fusão.

Os metais preciosos são então separados do chumbo pelo processo de copelação, que consiste em uma fusão a aproximadamente 900°C ^[6]. Nesta operação controla-se a entrada de ar para que o chumbo seja oxidado e seletivamente absorvido pela copela, que é um vaso poroso feito de farinha de osso de boi.

Após a copelação o ouro e a prata formam uma pequena esfera na superfície da copela, chamada de “botão de preciosos”.

Geralmente nitrato de prata é adicionado para aumentar o tamanho deste botão e facilitar o ataque ácido^[3,4,6,7,8].

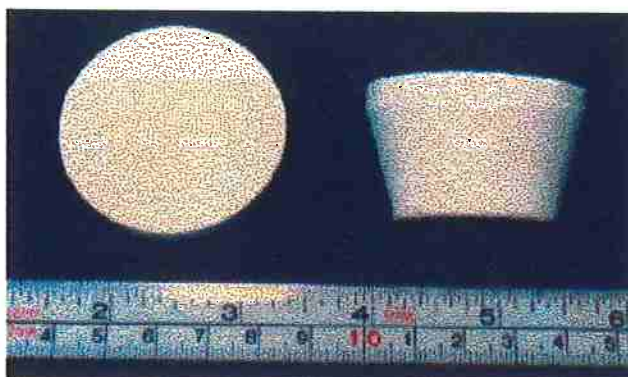


Figura 4: Copela.

O ataque com solução de ácido nítrico promove a dissolução da prata contida na liga. Através da pesagem do resíduo é calculado o teor de ouro no minério. O teor de prata pode ser calculado pela diferença, lembrando-se de considerar o nitrato de prata adicionado.

O método de fusão-copelação apresenta várias vantagens, mas a principal é que pode ser aplicado a qualquer minério, concentrado ou liga. Além disso é confiável e apresenta excelente sensibilidade. As desvantagens estão relacionadas à especificidade do método (específico para metais nobres), que requer tempo e custos maiores do que as outras técnicas de análise^[5].

Nos Estados Unidos o método é amplamente utilizado e difundido, inclusive pela Internet, como por exemplo no site www.fireassay.com, sendo que muitos sites oferecem o serviço de análise por via postal a um custo de aproximadamente 15 dólares (variando de U\$ 8 a U\$ 20) mais despesas postais de envio do minério, e o resultado é mandado por e-mail para o cliente ou mesmo publicado na Internet.



Figura 5: Esquema geral do processo.

2.2 - Reagentes

O conceito de ácido e de base para ensaios à alta temperatura é diferente do conceito usado na química de soluções aquosas. Os óxidos ácidos e básicos, presentes no minério ou adicionados, têm comportamento diferente na escória^[9]:

- os óxidos ácidos são captadores de ânions O^{2-} ;
- os óxidos básicos são doadores de ânions O^{2-} .

Se um óxido básico é dissolvido num óxido ácido os ânions O^{2-} liberados pelo óxido básico são capturados pelos óxidos ácidos, com ruptura das pontes de oxigênio e conseqüente flexibilização da estrutura da escória.

Por este motivo é que se adiciona óxidos básicos como fluxante para cargas ácidas e óxidos ácidos como fluxante para cargas básicas.

Além da amostra de minério, os reagentes usados na etapa de fusão são os seguintes^[4,10]:

- SiO_2 : é um reagente ácido; deve ser adicionado para proteção do cadinho e, em maior quantidade, para servir de fluxante caso o minério seja deficiente em sílica.
- Na_2CO_3 : é um fundente básico que reage com a sílica para formar silicatos.
- $Na_2O.2B_2O_3$: o vibro de bórax é obtido a partir da desidratação do bórax ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$), que termina a aproximadamente $750^\circ C$. É um fundente de baixo ponto de fusão que facilita a escorificação.
- PbO (litargírio ou óxido amarelo de chumbo): é um óxido básico (doador de ânions O^{2-}) e agente oxidante. Quando reduzido, fornece o coletor de metais preciosos.
- Farinha de trigo: adicionada para servir como agente redutor e pode ser de qualidade comercial. Caso o minério tenha poder redutor (ver item 6) esse reagente pode ser dispensado.
- KNO_3 : adicionado para servir como agente oxidante, no caso do poder redutor do minério ser alto.



Figura 6: Reagentes usados na etapa de fusão.

Além dos reagentes citados é adicionado sal comum, NaCl, que pode ser de qualidade comercial, para servir de cobertura para a proteção em relação ao ar^[4,7].

Na etapa de copelação nenhum reagente é adicionado. O ácido nítrico é utilizado na dissolução da prata do botão de preciosos obtido na etapa de copelação.

3 - Caracterização da amostra de minério

Para este trabalho partiu-se de um pedaço único de minério de ouro proveniente da mina de Fazenda Brasileiro – BA, cedido pela engenheira da Companhia Vale do Rio Doce, Áurea Maria Dias Gomes. O minério tinha teor de ouro estimado entre 8 e 12 g/t e pesava 9180g.

Para a caracterização da amostra de minério foram feitas duas análises, uma para a caracterização das espécies químicas contidas no minério e outra para a caracterização das espécies mineralógicas.

Para a caracterização das espécies químicas foi feita uma análise por fluorescência de raios-X, executada pela química Dra. Giuliana Ratti do LCT– Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP.

Para a caracterização das espécies mineralógicas foi feita uma análise por difração de raios-X, também no LCT, com a interpretação do resultado feita pelo autor com o auxílio de um programa da Philips.

A seguir são apresentados os resultados das duas análises:



LCT

Laboratório de Caracterização Tecnológica - Departamento de Engenharia de Minas
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Av. Prof. Melo Moraes, 2373 - 05308-900 - São Paulo - SP - TEL. (011) 818-5767 e 816-5551 FAX (011) 818-5787

RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

CERTIFICADO: 057/99

DATA: 02/03/99

CLIENTE: Cristiano Ceccati

TIPO DE ANÁLISE: Semiquantitativa, por Fluorescência de Raios-X

AMOSTRA: PG99Au

Resultados em % de óxidos

Comp.	(%)	Comp.	(%)	Comp.	(%)	Comp.	(%)	Comp.	(%)
F		MnO	0,16	ZrO ₂		La ₂ O ₃		BaO	
Na ₂ O	4,66	Fe ₂ O ₃	8,27	Nb ₂ O ₅		Ce ₂ O ₃		HfO ₂	
MgO	2,26	Co ₂ O ₃		MoO ₃		Pr ₆ O ₁₁		Ta ₂ O ₅	
Al ₂ O ₃	11,0	NiO		RuO ₄		Nd ₂ O ₃		WO ₃	
SiO ₂	57,8	CuO	0,034	Rh		Sm ₂ O ₃		IrO ₂	
P ₂ O ₅	0,13	ZnO		PdO		Eu ₂ O ₃		PtO ₂	
SO ₃	3,98	Ga ₂ O ₃		Ag ₂ O		Gd ₂ O ₃		Au	
Cl	0,021	GeO ₂		CdO		Tb ₂ O ₃		Hg	
K ₂ O	0,22	As ₂ O ₃	5,00	In ₂ O ₃		Dy ₂ O ₃		Tl ₂ O ₃	
CaO	6,05	SeO ₂		SnO ₂		Ho ₂ O ₃		PbO	
Sc ₂ O ₃		Br		Sb ₂ O ₃		Er ₂ O ₃		Bi ₂ O ₃	
TiO ₂	0,38	Rb ₂ O ₃		TeO ₂		Tm ₂ O ₃		ThO ₂	
V ₂ O ₅		SrO	0,013	I		Yb ₂ O ₃		U ₃ O ₈	
Cr ₂ O ₃	0,018	Y ₂ O ₃		Cs ₂ O		Lu ₂ O ₃		PF	

DADOS OPERACIONAIS

Análise Semiquantitativa sem padrões

Modo de Cálculo = em % de Óxidos

Massa Vista = 10,000mg Área vista = 27mm

Diluente = 1.0g (10% Orgânicos)

Tecores Conhecidos =

PF (Perda ao Fogo 1050°C) =

<< = Traços

Campo em branco = Elemento não detectado

Normalização a 100 % com os dados disponíveis

Dr. Guilherme Kahl
Pesquisador do LCT - EPUSP
Química - CRQ 04103009-4 - R.

Prof. Dr. Henrique Kahl
Coordenador do LCT - EPUSP

Figura 7: Composição do minério (em % de óxidos).

Difratograma

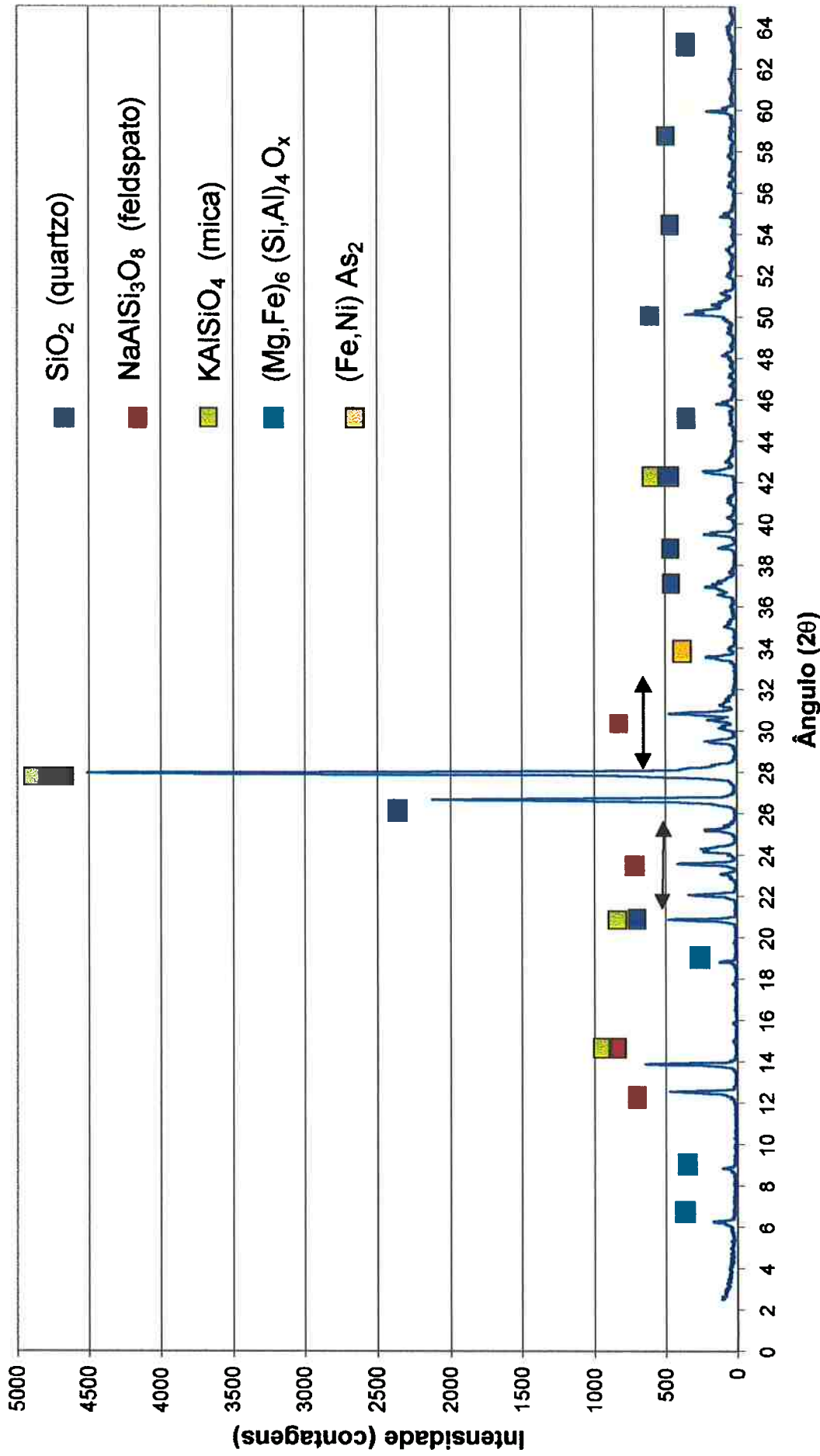


Figura 8: Difratograma do minério.

4 - Preparação da amostra

A dificuldade maior na preparação da amostra é relativa à seguinte questão: se a granulometria da amostra for grossa, ao se reduzir a quantidade poderão estar ocorrendo perdas de grandes regiões ricas em ouro; por outro lado, se toda a amostra for fragmentada à uma granulometria muito fina com o objetivo de contornar este problema, o volume de trabalho será excessivamente grande. Para contornar este problema reduz-se gradualmente a quantidade da amostra e, paralelamente, reduz-se gradualmente sua granulometria^[3].

Abaixo estão descritas as etapas do processo de preparação da amostra utilizada neste trabalho.

1. O pedaço de minério de 9180g foi inicialmente fragmentado com o auxílio de uma marreta e depois todo o material foi britado em um britador de mandíbulas (a amostra é comprimida entre duas mandíbulas fragmentando-se), resultando numa granulometria que variava de 3 a 6mm.

Nota: como a granulometria resultante estava muito heterogênea foi feito o processo de quarteamento por pilha alongada, que consiste na distribuição do minério na forma de uma pilha alongada, de modo lento e contínuo em movimento de ida e volta; após a formação da pilha as pontas são redistribuídas e são retiradas sub-amostras eqüidistantes da pilha. Dessa forma a amostra foi reduzida a 3260g.



Figura 9: Britador de mandíbulas.

2. A porção restante foi novamente fragmentada, desta vez por um britador de rolo (a amostra é fragmentada ao passar entre dois rolos), resultando numa amostra também heterogênea (0,5 a 3mm) que foi novamente quarteada por pilha alongada reduzindo-se a amostra para 812g.
3. A amostra restante foi novamente cominuída por um moinho de disco (a amostra é fragmentada entre dois discos que giram) resultando numa granulometria homogênea de aproximadamente 0,2mm.
4. Em seguida o material resultante foi quarteado com o auxílio de um quarteador Jones, reduzindo-se a massa da amostra para 205g.
5. A amostra restante foi moída abaixo de 200 mesh por um pulverizador (a amostra é finamente fragmentada ao ser continuamente e rapidamente esmagada entre peças metálicas); e serviu de material para este trabalho.

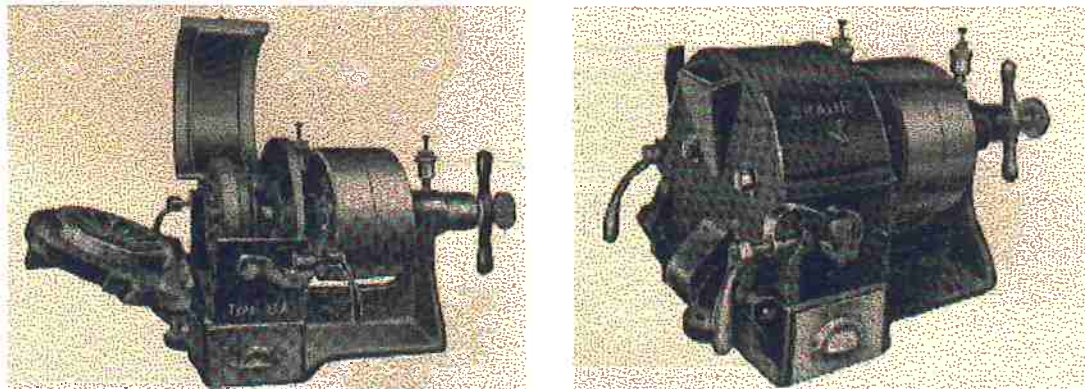


Figura 10: Moinho de disco aberto e fechado.



Figura 11: Quarteador Jones.

5 - Teoria do ensaio de fusão-copelação

A maioria dos minérios não funde facilmente, porém quando moídos e misturados na proporção certa com reagentes apropriados a mistura se liqüefaz em temperaturas da ordem de 1200°C.

No método de fusão-copelação ocorre uma redução de PbO disseminado na mistura. Após a redução forma-se um grande número de pequenas gotas de chumbo metálico que absorvem os preciosos contidos no minério. Considera-se que cada partícula do minério deve, em princípio, estar em contato com uma ou mais partículas de litargírio (PbO) e agentes redutores^[4], portanto os reagentes devem estar finamente moídos e bem misturados.

À medida que a temperatura vai sendo gradualmente aumentada, a partir de aproximadamente 550° C, parte do PbO é reduzido pelo carbono da farinha de trigo ou espécies contidas no minério (sulfetos e arsenietos).

A partir de aproximadamente 700°C por efeito dos fundentes e do vidro de bórax a mistura vai sendo rapidamente escorificada. A 1000°C a mistura está totalmente líquida, porém é aconselhável aumentar a temperatura até 1150°C para aumentar a fluidez da escória formada e garantir uma coleta eficiente dos preciosos, bem como o coalescimento das gotas de chumbo num único botão.

É importante salientar que existe uma diferença entre temperatura de formação da escória e ponto de fusão da escória, pois quando os constituintes estão finos e misturados as reações de formação da escória podem se iniciar em temperaturas bem mais baixas que a temperatura de fusão.

5.1 – Características de uma escória ideal

Para a técnica de fusão-copelação deve-se procurar fazer com que a escória tenha as seguintes características^[4]:

- deve ter baixa temperatura de formação;
- deve ser fluida para que o chumbo possa coletar todo o ouro;
- deve garantir a completa reação entre o minério e os fluxantes;
- deve ser insolúvel ao ouro e a prata;
- não deve atacar muito o cadinho; ou seja, não pode ser muito básica pois o cadinho utilizado é sílico-aluminoso (argila refratária);

- deve ter baixa densidade para uma boa separação entre o chumbo e a escória;
- quando fria deve ser homogênea indicando completa decomposição do minério;
- deve conter todas as impurezas do minério.

Para se obter uma escória de boa qualidade na etapa de fusão deve-se fixar o grau (relação de oxigênio entre os óxidos ácidos e básicos) do silicato a ser obtido.

5.2 – Classificação dos silicatos

Segundo uma classificação antiga, utilizada por Bugbee^[4], os silicatos são classificados de acordo com a relação de oxigênio entre o ácido e a base. Sendo R uma base bivalente (Ca, Mg, Na₂, Pb,...), os silicatos são os seguintes:

NOME	Relação de oxigênio A/B	Fórmula
Subsilicato	0,5 para 1	4RO.SiO ₂
Monossilicato	1 para 1	2RO.SiO ₂
Sesquissilicato	1,5 para 1	4RO.3SiO ₂
Bissilicato	2 para 1	RO.SiO ₂
Trissilicato	3 para 1	2RO.3SiO ₂

Tabela 1: Classificação dos silicatos.

Para a execução da etapa de fusão é aconselhado por Bugbee a obtenção de uma relação próxima à equivalente ao sesquissilicato ou maior (silicato mais ácido), e para minérios com sulfetos e arsenietos ou com alumina é aconselhado a obtenção de uma relação próxima à equivalente ao sesquissilicato ou menor (silicato mais básico).

6 - Determinação do poder redutor do minério

A determinação do poder redutor do minério é um ensaio de grande importância para a definição da quantidade de agente redutor ou oxidante a ser

adicionada à mistura de fusão, e serviu também como um primeiro contato com ensaios a alta temperatura.

Devido à sua importância para o entendimento do processo como um todo o relatório desta experiência, que serviu também como uma prévia deste trabalho, é apresentado a seguir.

6.1 - Objetivo

Determinar a quantidade de litargírio (PbO) que o minério consegue reduzir sem a adição de agentes redutores e na presença dos fundentes usados no método de fusão-copelação, que alteram o poder redutor do minério.

6.2 - Introdução teórica

Como visto no item 3, a análise da composição de espécies químicas do minério apresentou concentrações de 3,98% de SO_3 e 5,00% de As_2O_3 , indicando que o minério possui considerável quantidade de sulfetos e arsenietos. Para a oxidação destas espécies, nitrato de potássio (KNO_3) é adicionado com a função de evitar a formação de matte, que pode fazer com que outros elementos metálicos sejam transferidos para o botão de chumbo dificultando a etapa de copelação e até interferindo no resultado final da análise.

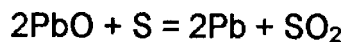
Como o poder oxidante do nitrato de potássio é alto torna-se necessário o cálculo do poder redutor do minério para que sua adição seja feita na quantidade certa^[4,6,7].

Poder redutor: o termo "poder redutor", que é usado no ensaio, significa a quantidade de chumbo que 1g de uma determinada substância (nesse caso o próprio minério) consegue reduzir numa fusão com excesso de óxido de chumbo. Por exemplo, se usarmos 5,00g de minério em uma fusão e obtivermos um botão de chumbo pesando 16,50g, o poder redutor deste minério será $16,50 / 5,00$ ou seja, igual a 3,30.

Poder oxidante: por outro lado, "poder oxidante" significa a quantidade de chumbo que é oxidada por 1g de substância durante a fusão.

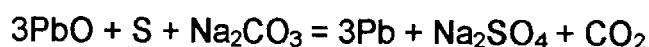
É importante observar que na presença de carbonatos alcalinos, como o Na_2CO_3 , que é usado como fundente, o poder redutor do enxofre e de sulfetos metálicos é aumentado.

Por exemplo, a redução de óxido de chumbo pelo enxofre é dada pela seguinte equação:



Nestas condições o poder redutor teórico é: $2 \times 207 / 32 = 12,9$.

Na presença de carbonato alcalino suficiente, a reação de redução do óxido de chumbo pode ser representada pela seguinte equação:



Nestas condições o poder redutor teórico é $3 \times 207 / 32 = 19,4$.

Da mesma forma conclui-se que o poder redutor dos sulfetos metálicos contidos no minério é aumentado na presença de carbonatos alcalinos^[4].

Por fim, como várias reações ocorrem simultaneamente na etapa de fusão, é necessária a determinação do poder redutor do minério como um todo, na presença de todos os reagentes usados no "fire assay".

6.3 - Procedimento experimental para a determinação do poder redutor

Para a realização desta primeira experiência foram utilizados:

- um forno para a fusão;
- uma balança (precisão $\pm 0,01\text{g}$);
- equipamentos de segurança;
- um cadinho de argila refratária;
- uma coquilha de ferro fundido e óxido de ferro para pintá-la.

A proporção de reagentes usada nesta experiência foi próxima à aconselhada pela NBR 10002^[6], para que a quantidade necessária de KNO_3 pudesse ser calculada tanto pela NBR 10002, que especifica uma proporção, quanto pela JIS 8111^[7] e por Bugbee^[4], que não especificam uma proporção propriamente. É importante observar que esta proporção é próxima da aconselhada pela JIS 8111 e por Bugbee.

Proporção dos reagentes:

60,0 g de óxido de chumbo ;

20,0 g de carbonato de sódio ;

1,0 g de óxido de silício ;

4,0 g de vidro de bórax ;

6,0 g de minério ;

sal para uma cobertura de aproximadamente 12mm de espessura.

A NBR 10002 pede a adição de 4,0 g de óxido de silício, porém como a porcentagem desta espécie no minério é alta (57,768%) apenas 1,0g de SiO_2 foi adicionado, pois é esperado que os 6,0g de minério contenham pelo menos 3,0g desta espécie.

Os reagentes foram pesados, misturados e transferidos para um cadinho de argila refratária.

A carga foi fundida a 1150°C durante 15 minutos e depois o produto foi transferido para uma coquilha previamente preparada (pintada com óxido de ferro para evitar a adesão) e aquecida à aproximadamente 100°C .

Após o resfriamento o botão de chumbo foi separado e pesado.

6.4 - Resultados do ensaio de determinação do poder redutor

A quantidade de sal adicionada para se obter 12 mm de cobertura foi calculada em 47,6 g.

O cadinho não foi pesado antes do ensaio, porém pela diferença entre o peso do cadinho carregado (745,27g) e a massa total adicionada ($60+20+1+4+6+47,6=138,6\text{g}$), concluiu-se que o peso do cadinho vazio era de aproximadamente 606,7g.

O peso do cadinho após o ensaio foi de 607,4 g. Esse pequeno ganho de massa pode ter ocorrido devido a uma parte da mistura fundida que ficou aderida ao cadinho. É possível que esse ganho de massa seja ainda um pouco maior, já que foi verificado uma pequena corrosão nas paredes do cadinho.

É importante observar que esse valores não são perfeitamente exatos pois a balança oscilava cerca de $\pm 0,03$ g para cada um dos reagentes adicionados.

Poder redutor do minério : o botão de chumbo obtido pesou 8,42 g \pm 0,03 g, que resulta num poder redutor do minério de 8,42g / 6,00g = 1,4.

Determinado o poder redutor do minério pode ser determinada a quantidade de KNO₃ adicionada na fusão para oxidar os sulfetos e arsenietos presentes, evitando a formação de matte.

A seguir são apresentados os resultados obtidos para o cálculo da quantidade de KNO₃ por quatro métodos distintos:

1º Método : NBR 10002 (fórmula)

Na página 8 da NBR 10002, no item 5.5.6 é apresentada a seguinte fórmula para o cálculo da quantidade de KNO₃ para a fusão:

$$m = (m_1 \times (m_2 / m_3) - m_4) / a$$

Onde : m = massa de KNO₃, em g ;

m₁ = massa da amostra de minério a ser usada na fusão final = 30 g ;

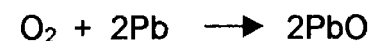
m₂ = massa do botão de chumbo obtido = 8,42 g ;

m₃ = massa da amostra de minério usada na experiência = 6,00 g ;

m₄ = massa de chumbo desejada na fusão final = 30 g ;

a = poder oxidante do KNO₃ = 4,2 .

Nota: calculando-se o poder oxidante do KNO₃ através das reações abaixo obtém-se o valor 4,1.



Porém de forma semelhante a que ocorre com o poder redutor, o poder oxidante é alterado por outras espécies presentes na fusão. O valor indicado na norma NBR 10002 (4,2) é o mesmo que o determinado por Bugbee através de uma fusão com os outros reagentes usados no "fire assay".

Usando-se a fórmula obtém-se que a quantidade de KNO₃ necessária é 2,88 g.

2º Método : JIS 8111 (fórmula)

Na página 43 da norma JIS 8111 é apresentada a seguinte fórmula para o cálculo da quantidade de KNO_3 necessária para a fusão:

$$\text{KNO}_3 \text{ (g)} = (\text{A} \times \text{S} - 30) / 4$$

Onde : A = Poder redutor = 1,4

S = Aliquota da amostra a ser usada na fusão = 30 g.

De onde se obtém que a quantidade de KNO_3 necessária é 3,0 g.

Nota: Se fosse feito $(\text{A} \times \text{S} - 30) / 4,2$, que é o poder oxidante do KNO_3 na presença dos outros reagentes, o resultado seria o mesmo que se obteve pelo 1º método.

3º Método : Bugbee (gráfico)

Na página 178 do livro "A textbook of fire assaying " de E.E. Bugbee é apresentado o seguinte gráfico para o cálculo da quantidade de agente oxidante ou redutor necessária para a fusão:

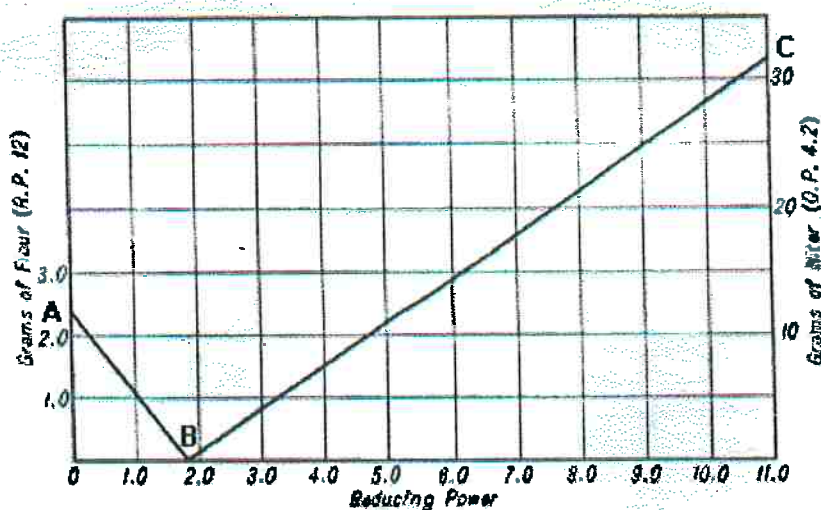


Figura 12: Quantidade de agente oxidante ou redutor para a fusão.

As equações das retas no gráfico são as seguintes:

$$F(X) = (C / 11 - B) \times (X - B) ; \text{ para } X \geq B \text{ (adição de KNO}_3 \text{)}$$

$$F(X) = A + (- A / B) \times X ; \text{ para } X < B \text{ (adição de farinha)}$$

Onde : X = poder redutor do minério.

Os pontos **A** , **B** e **C** foram determinados com o auxílio de uma régua milimetrada:

$$A = 2,38 ; B = 1,81 \text{ e } C = 31,56.$$

Resultando nas seguintes equações :

$$F(X) = 3,43 \times (X - 1,81) ; \text{ para } X \geq 1,81 \text{ (adição de KNO}_3 \text{)}$$

$$F(X) = 2,38 - (1,31 \times X) ; \text{ para } X < 1,81 \text{ (adição de farinha)}$$

Onde : X = poder redutor do minério.

Como o poder redutor do minério é $1,4 < 1,81$; de acordo com Bugbee devem ser adicionados 0,55 g de farinha de trigo na fusão.

Nota: segundo Bugbee, como o poder redutor do minério é relativamente baixo, o valor está próximo de uma região de transição entre o uso de agente oxidante ou redutor, e, ao contrário dos dois métodos anteriores, esse pede a adição de uma pequena quantidade de farinha de trigo (agente redutor).

Devido à esta inconsistência é proposto um quarto método, baseado na teoria.

4º Método : proposto com base na teoria

A NBR 10002 e a JIS 8111 pedem botões de chumbo de 30g para 30g de minério adicionado na fusão, Bugbee aconselha botões de 28g para 28g de minério adicionado; disto conclui-se que o poder redutor total da mistura deve ser próximo de 1.

Como o poder oxidante do KNO_3 na presença dos outros reagentes usados no "fire assay" é 4,2, neste método é proposto adicioná-lo na quantidade necessária para abaixar o poder redutor do minério, que foi calculado em 1,4, de forma que o poder redutor total da mistura seja 1.

A equação proposta para o cálculo da quantidade de KNO_3 necessária para a fusão final é a seguinte:

$$1,4 \times X + (-4,2 \times Y) = 1 \times (X + Y)$$

Onde : X = quantidade de minério, em g;

Y = quantidade de KNO_3 necessária, em g.

Manipulando-se a equação proposta é obtido que $Y = X / 13$.

Dessa forma conclui-se que para X = 30g de minério adicionados na fusão, devem ser adicionados Y = 2,3g de KNO_3 , que é o resultado obtido pelo método proposto.

OBS: Se o botão de chumbo for excessivamente grande (+ de 40g) ele pode tornar inviável a etapa de copelação.

6.5 - Conclusões

O cálculo do poder redutor do minério foi importante por servir de contato com os procedimentos que serão executados durante a fusão principal, como a pintura e o aquecimento da coquilha, o aquecimento do forno até a temperatura final de fusão e os procedimentos usados na manipulação do cadinho utilizando os equipamentos de segurança; além de servir para o cálculo da quantidade necessária de agente oxidante.

7 - Proporção dos reagentes para a fusão

A proporção dos reagentes para a fusão foi calculada com o auxílio de um programa feito em VBA (Visual Basic for Applications). O programa é também útil para uma análise de sensibilidade, ou seja, ver rapidamente como a proporção dos reagentes varia conforme a relação de oxigênio ácido/base do silicato imposta.

Como já foi mencionado, para minérios que contêm sulfetos ou arsenietos, é aconselhada uma escória de composição próxima à equivalente ao sesquissilicato (relação de oxigênio ácido/base de 1,5 para 1) ou ainda mais básica, através da adição de uma quantidade maior de PbO, que ajuda a prevenir a formação de matte. Para minérios que contêm alumina a recomendação é a mesma, pois o PbO ajuda a dissolvê-la^[4]. Como o minério possui sulfetos, arsenietos e alumina foi escolhida a relação de oxigênio ácido/base 1,3 (entre mono e sesquissilicato), que é menos viscosa por ser menos ácida, porém ataca mais o cadinho.

A seguir é apresentada uma tabela com a proporção entre os reagentes da etapa de fusão calculada pelo programa. O modo de cálculo utilizado pelo programa, incluindo suas entradas e saídas, bem como sua estrutura comentada, são apresentados no final deste trabalho.

Reagente	Quantidade adicionada na fusão
minério	30g
óxido de chumbo	75g
carbonato de sódio	40g
sílica	2,29g
Vidro de bórax	14,83g

Tabela 2: Reagentes da etapa de fusão.

Foi feita uma análise por difração de raios-X para a identificação das espécies minerais contidas no minério e o difratograma indicou a presença marcante de quartzo, feldspato e mica, indicando que o minério era provavelmente uma rocha granítica ou de composição semelhante.

Para granito como espécie mineral predominante a NBR 10002 indica a seguinte proporção para 30g de minério: 70g de PbO, 40g de Na₂CO₃, 2g de SiO₂ e 12g de bórax; uma composição bem próxima à obtida pelo programa.

8 - Fusão

8.1 - Procedimentos

Como foi determinado no item 7, de acordo com a tabela 2, os reagentes foram pesados, misturados e colocados no cadinho; foi feita uma cobertura de sal de aproximadamente 12mm.

Foram também adicionados 2,3g de KNO_3 conforme o previsto pela experiência do poder redutor do minério; além disso foram adicionados 4,7mg de nitrato de prata (que equivalem a 3,0mg de prata) para o auxílio da formação do botão de preciosos. A adição de prata não só ajuda na formação do botão de preciosos, aumentando seu tamanho e facilitando sua manipulação, como ajuda a garantir a completa dissolução da prata pelo ácido nítrico.

O cadinho foi colocado com o auxílio de uma tenaz num forno pré aquecido a 1150°C , observou-se uma queda da temperatura do forno nesta operação. Quando a temperatura do forno voltou a 1150°C esperou-se mais 45 minutos^[6] e então o cadinho foi retirado.

Como a etapa de fusão é realizada em alta temperatura é recomendável o uso de capacete e de equipamentos de segurança em couro, como luvas, perneiras, etc.



Figura 13: Equipamentos de segurança.

Após o término da fusão o produto foi vazado em uma coquilha pré aquecida a 100°C e pintada com óxido de ferro para que o produto da fusão não ficasse aderido à mesma^[7].

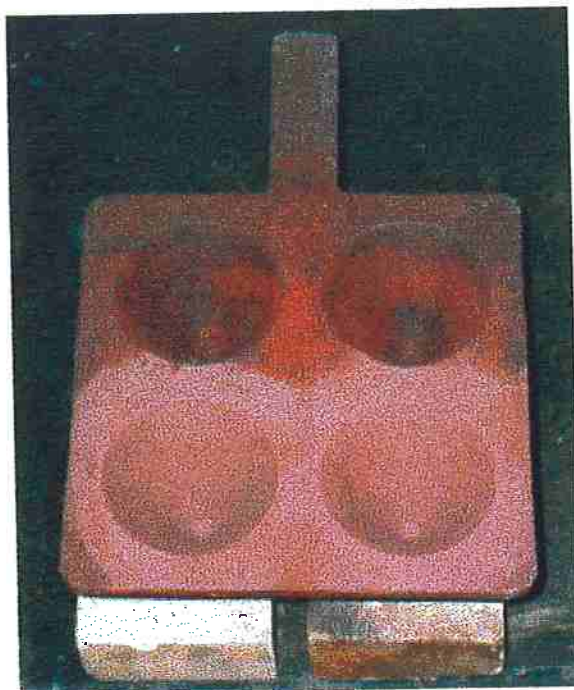


Figura 14: Coquilha pintada com óxido de ferro.



Figura 15: Produto da fusão solidificado.

No total foram realizados 4 ensaios; uma fusão preliminar para o cálculo do poder redutor do minério, já descrita, uma com PbO nacional, outra com PbO japonês (isento de ouro) e uma outra com todos os constituintes da fusão exceto o minério, com o objetivo de determinar se os reagentes possuem quantidade considerável de ouro (prova em branco).

8.2 - Resultados

Fusão	Cálculo do poder redutor	PbO nacional	PbO japonês	Prova em branco
Quantidade de sal utilizada	47,6g	53,5g	59,9g	56,6g
Quantidade de agente redutor ou oxidante adicionado	-	2,3g de KNO ₃	2,3g de KNO ₃	3g de farinha
Nitrato de prata adicionado	-	4,7 mg	4,7mg	-
Variação no peso do cadinho	+0,7g	-0,4g	-0,5g	+0,7g
Peso do botão de chumbo obtido	8,42g	29,9g	29,8g	28,2g

Tabela 3: Resultados da fusão.

A escória apresentou-se homogênea em todos os ensaios indicando completa reação entre os reagentes e o minério.

As três primeiras fusões foram realizadas em um mesmo cadinho e a quarta fusão (prova em branco) foi realizada em um cadinho novo.

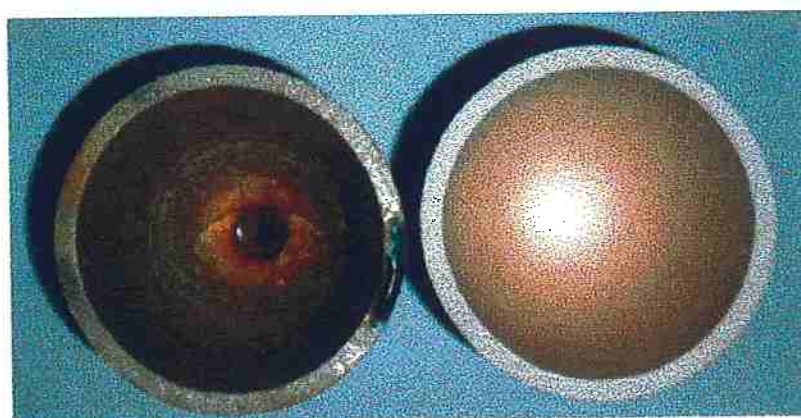


Figura 16: Cadinho usado e novo.

Na figura 16 deve ser observado que o cadinho da esquerda, que no momento da foto já tinha sido usado para 2 fusões (cálculo do poder redutor e fusão com PbO nacional), apresentou trincas; essas trincas já apareceram na fusão da experiência para o cálculo do poder redutor do minério, que por sinal é a que tem a maior tendência de corrosão do cadinho devido ao excesso de PbO.

O cadinho era de excelente qualidade (japonês) e após essas duas fusões foi usado para mais uma fusão. Ao término da terceira fusão feita neste cadinho (PbO japonês) ele não apresentava nenhuma condição de ser usado novamente, tanto que a fusão da prova em branco foi realizada em um cadinho novo. O ideal é o uso de um cadinho por fusão, no máximo duas fusões se o cadinho for de boa qualidade.

9 - Copelação

9.1 - Procedimentos

Como já foi mencionado a etapa de copelação consiste na fusão do botão de chumbo com oxidação controlada. Conforme o chumbo vai sendo oxidado ele é seletivamente absorvido pela copela e no final da copelação o ouro e a prata formam um botão encima da copela que é chamado de botão de preciosos.

O botão de chumbo foi colocado no forno dentro de uma copela pré aquecida a 900°C^[6]. Uma vez o chumbo líquido começou a oxidação controlada, que foi feita da seguinte forma: toda vez que a temperatura atingia 900°C o forno era aberto para a entrada de ar, ajudando a circulação de ar através do abano de uma cartolina; isso fazia com que a temperatura do forno caísse para aproximadamente 870°C, quando então o forno era fechado aguardando-se a temperatura voltar aos 900°C. O processo de entrada de ar foi repetido até que todo o chumbo estivesse oxidado.

É aconselhado que a copelação dure aproximadamente 45 minutos^[6], ou seja, se a copelação estiver ocorrendo de forma muito rápida deve-se deixar entrar menos ar e se estiver muito lenta deve-se deixar entrar uma quantidade maior de ar.

Foram feitas três copelações, uma para cada uma das fusões principais: PbO nacional, PbO japonês e prova em branco.



Figura 17: Vista superior das copelas.



Figura 18: Copelas.

As copelas das figuras 17 e 18 estão dispostas na seguinte seqüência da esquerda para a direita: fusão com PbO nacional, PbO japonês e prova em branco. O botão de preciosos da prova em branco é praticamente invisível (pontinho no meio da marca preta no interior da terceira copela), como já era esperado.

Os equipamentos de segurança aconselhados na etapa de copelação são os mesmos da etapa de fusão, além de uma máscara para proteção em relação a volatilização de chumbo.

9.2 - Resultados

A seguir são apresentados os resultados obtidos na copelação:

Copelação	PbO nacional	PbO japonês	Prova em branco
Ganho de peso da copela devido à absorção de PbO	30,9g	30,9g	29,0g
Quantidade equivalente de Pb	28,7g	28,7g	26,9g
Volatilização aparente de Pb	1,2g (4%)	1,1g (3,7%)	1,3g (4,6%)
Botão de preciosos	3,7mg	-	-

Tabela 4: Resultados da copelação.

10 - Partição

10.1 - Procedimentos

A chamada partição é a etapa em que a prata é separada do ouro através de uma dissolução em ácido nítrico diluído. Isso ocorre devido a alta solubilidade da prata e completa insolubilidade do ouro nesse ácido^[4]. É importante lembrar mais uma vez que certa quantidade de prata (pura ou nitrato de prata) deve ser adicionada na etapa de fusão para ajudar na formação do botão e principalmente para evitar uma dissolução incompleta da prata.

Antes da dissolução o botão de preciosos deve ser conformado no formato de uma lâmina com o auxílio de uma pinça, um martelo e uma chapa metálica^[7].

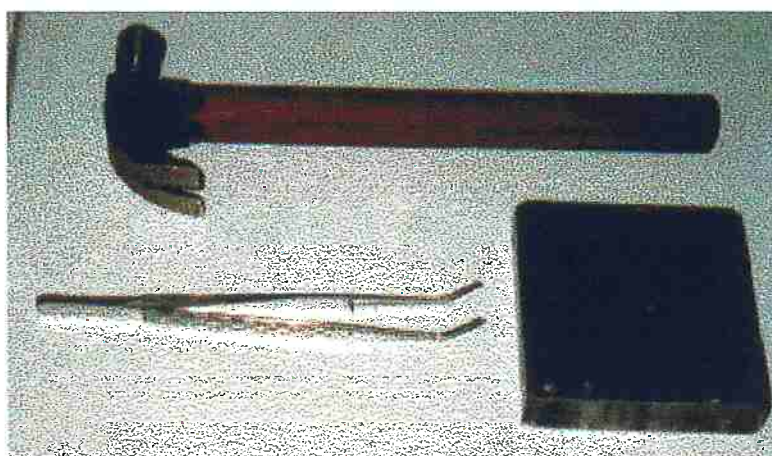


Figura 19: Martelo, pinça e chapa metálica.

Após a conformação o botão de preciosos foi adicionado a um cadinho de porcelana contendo ácido nítrico diluído (1+4), foram usados 5ml de ácido nítrico e 20ml de água destilada. A mistura foi então aquecida em uma chapa numa temperatura de 80°C até o término da reação^[6].



Figura 20: Chapa aquecedora e cadinho.

Após o término da dissolução a fase líquida foi descartada por transbordamento tomando-se cuidado para não perder nenhum ouro. A solução foi lavada por duas vezes com água destilada e uma última vez com hidróxido de amônio 10% (V/V). Após a lavagem o cadinho foi seco na chapa aquecedora e depois aquecido por 4 minutos num forno a 750°C. Depois frio o botão foi pesado^[6].

10.2 - Resultado

A seguir é apresentado o resultado da partição:

Partição	PbO nacional	PbO japonês	Prova em branco
Peso do ouro	0,3mg	-	-

Tabela 5: Resultado da partição.

O ouro foi pesado em uma balança de sensibilidade de 10^{-1} mg resultando em um peso final de 0,3mg (entre 0,2 e 0,4mg).

Como foram usados 30g de minério o teor de ouro provavelmente estava entre $(0,2 / 30,0) \times 10^6 = 6,7\text{g/t}$ e $(0,4 / 30,0) \times 10^6 = 13,4\text{g/t}$; ou seja, próximo do valor estimado pela Companhia Vale do Rio Doce, que era entre 8 e 12g/t.

Foi procurada pelo autor uma balança de maior sensibilidade porém a única encontrada (IPT) não estava em condições de uso.

11 – Conclusões

O objetivo do trabalho foi principalmente entender os aspectos metalúrgicos relacionados à etapa de fusão, como o comportamento dos reagentes e do minério (óxidos ácidos e básicos), que reagem em alta temperatura formando os silicatos.

A escória apresentou-se homogênea indicando a completa reação entre reagentes e minério, ou seja, a proporção calculada pelo programa através da imposição de um silicato bem como a escolha do silicato foram acertadas.

A quantidade de KNO_3 adicionada na etapa de fusão, calculada através do método proposto na experiência do cálculo do poder redutor mostrou-se adequada, pois eram objetivados botões de chumbo de 30,0g e o peso dos botões obtidos nas etapas de fusão com o minério foram 29,9 e 29,8g.

Os botões de preciosos obtidos também se apresentaram da forma que era esperada; sendo que os botões das duas primeiras fusões (PbO nacional e japonês) apresentaram tamanhos aproximadamente iguais, bem maiores que o botão da fusão dos reagentes sem o minério (prova em branco).

Quanto ao comportamento do cadinho a conclusão foi a seguinte: quando o cadinho era usado pela primeira vez era verificado um pequeno ganho de massa apesar de já ser visível uma certa corrosão; isto provavelmente ocorreu devido a parte do produto da fusão que ficou aderida ao cadinho. Quando reutilizado o cadinho apresentava perda de massa, já que a quantidade de produto aderida ao cadinho permanecia visivelmente a mesma porém era também visível uma corrosão maior.

Para a determinação do teor de ouro é necessária uma balança de alta sensibilidade (o recomendado é $10^{-3}\text{mg}^{[6]}$), pois a quantidade de minério usada neste ensaio é pequena. Se a balança não tiver uma sensibilidade adequada, o

resultado terá que ser apresentado em um intervalo muito grande, como ocorreu neste trabalho. É importante citar que, apesar de ser apresentado em um intervalo grande, o resultado obtido foi dentro do esperado, de acordo com o teor de ouro do minério estimado pela CVRD.

Para entender os aspectos metalúrgicos relativos à etapa de fusão o cálculo da proporção de reagentes teve um tratamento especial, porém é importante citar que o método agüenta bem variações em torno da proporção ótima de reagentes.

Agradecimentos

O autor gostaria de agradecer ao químico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, João Marcos de Almeida Bispo pelo apoio técnico dado a este trabalho, à química Dr. Giuliana Ratti do Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT (Departamento de Engenharia de Minas – PMI) pela análise do minério por fluorescência de raios-X e aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica – PMT que colaboraram para a realização deste trabalho.

Apêndice : Programa para o cálculo dos reagentes

Primeiramente o programa calcula a quantidade total de sílica que deve ser adicionada para a constituição de uma escória com uma relação de oxigênio ácido/base definida pelo usuário na entrada do programa. O cálculo é feito da seguinte forma (baseado no livro "A textbook of fire assaying"^[4]):

Calcula-se a quantidade de sílica para a formação de um monossilicato com todas as espécies básicas presentes na fusão, corrigindo-se de acordo com a relação ácido/base para a formação de outros silicatos.

Exemplo: CaO

Para a formação de um monossilicato serão necessários 2CaO (112) para cada SiO₂ (60), com dois oxigênios da base para cada dois do ácido. Dessa forma a quantidade a quantidade de sílica necessária será:

$$(60 / 112) \times \text{quantidade de CaO}$$

Para corrigir de acordo com a relação ácido/base basta dividir o 112 (no caso do CaO) pela relação ácido base. Nesse caso, se a relação ácido/base for 2 (dois oxigênios do ácido para cada um da base), a quantidade de sílica é dobrada.

Para as outras espécies o cálculo é feito da mesma forma. É importante lembrar que para o Na₂CO₃ a quantidade para o cálculo é a própria quantidade adicionada na fusão (dado de entrada).

Para o PbO a quantidade para o cálculo é a quantidade total adicionada de PbO (dado de entrada) descontada a quantidade de PbO necessária para o botão de chumbo, que é igual a 223(PbO)/207(Pb) multiplicado pela quantidade de minério adicionada na fusão (dado de entrada), esse cálculo é feito desta forma pois é admitido que o botão de chumbo deve ter o mesmo peso que a quantidade de minério adicionada.

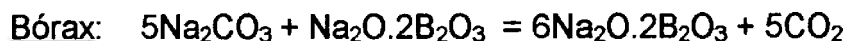
Para as espécies contidas no minério a quantidade para o cálculo é quantidade de minério multiplicada pela porcentagem das espécies (que também são dados de entrada).

Dessa forma é calculada toda a quantidade de sílica necessária para a formação do silicato com a relação de oxigênio ácido/base definida (imposição de um silicato).

Como o bórax deve ser adicionado como fundente e substitui parte da sílica, o próximo passo é calcular a relação de equivalência entre a sílica e o bórax de acordo com a relação de oxigênio ácido/base determinada.

Esse cálculo é feito da seguinte forma (de acordo com Bugbee).

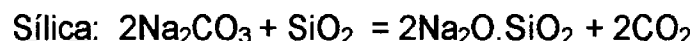
Para uma relação de oxigênio ácido/base de 1 para 1:



Dessa forma a quantidade de bórax necessária para formar um monoborato com 100g de carbonato de sódio é calculado da seguinte forma:

$$5\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 = 530 / 202 = 100 / X$$

Resultando em $X = 38,1\text{g}$



Dessa forma a quantidade de sílica necessária para formar um monossilicato com 100g de carbonato de sódio é calculado da seguinte forma:

$$2\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{SiO}_2 = 212 / 60 = 100 / X$$

Resultando em $X = 28,3\text{g}$

Calcula-se então a relação de equivalência entre o bórax e a sílica para a relação A/B de 1 para 1, dividindo-se 28,3 por 38,1, resultando em 0,743; isto significa que 1g de bórax equivale a 0,743g de sílica para a relação dada.

Seguindo o mesmo raciocínio e calculando a equivalência entre o bórax e a sílica para outras relações de oxigênio ácido/base percebe-se que a relação de equivalência é linear e pode ser dada pela seguinte fórmula:

$$\text{Relação de equivalência} = 0,8911 - (\text{relação de oxigênio A/B} \times 0,1485)$$

Dessa forma é possível o cálculo da equivalência entre o bórax e a sílica para qualquer relação de oxigênio ácido/ base imposta.

Por fim, de acordo com a relação entre as partes de sílica e de bórax adicionadas (dado de entrada) calcula-se a quantidade a ser adicionada na fusão de cada uma das espécies.

O cálculo é feito da seguinte forma:

Parte-se de 0g de bórax, ou seja, 0g de sílica equivalente adicionada na forma de bórax, admitindo-se que toda a sílica requerida seja adicionada. Gradativamente diminui-se a quantidade real de sílica requerida aumentando-se proporcionalmente a quantidade de sílica equivalente adicionada na forma de bórax, de modo a se manter constante a quantidade de sílica total. Calcula-se então a quantidade de bórax a ser adicionada:

$$\text{Bórax adicionado} = \text{sílica equivalente} / \text{relação de equivalência}$$

Isto é feito através de um laço ("loop") até que a quantidade de bórax adicionado forme com a quantidade de sílica adicionada a relação definida pelo usuário como dado de entrada (partes de sílica para partes de bórax).

Dessa forma são determinadas as quantidades de bórax e de sílica adicionadas na fusão de acordo com o silicato definido. É importante lembrar ainda que o programa já desconta a quantidade de sílica presente no minério da quantidade de sílica a ser adicionada; dessa forma, se relação de oxigênio ácido/base imposta for baixa (silicato mais básico) e a quantidade de sílica presente no minério for alta, o resultado da sílica a ser adicionada na fusão será negativo, indicando que, para a formação do silicato definido, parte da sílica deveria ser retirada do minério.

A seguir é apresentada a estrutura comentada do programa em VBA:

Option Explicit 'Para que variáveis digitadas erradas não sejam automaticamente declaradas

```
Dim Na2O As Double 'Declaração das variáveis
Dim MgO As Double
Dim Al2O3 As Double
Dim SiO2 As Double
Dim CaO As Double
Dim Fe2O3 As Double
Dim QPbO As Double
Dim QNa2CO3 As Double
Dim Qminer As Double
Dim RelAB As Double
Dim SiO2pNa2CO3 As Double
Dim SiO2pPbO As Double
Dim PbOpbotão As Double
Dim SiO2pCaO As Double
Dim SiO2pNa2O As Double
Dim SiO2pMgO As Double
Dim SiO2pAl2O3 As Double
Dim FeOpFe2O3 As Double
Dim SiO2pFeO As Double
Dim SiO2plgbor As Double
Dim SiO2req As Double
Dim SiO2adic As Double
Dim boraxadic As Double
Dim SiO2paraborax As Double
Dim partesilica As Double
Dim parteborax As Double
```

Sub Reagentes() 'Abertura do procedimento geral

If DialogSheets("Entrada").Show = True Then 'Abertura da caixa de entrada

```
Na2O = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("Na2O").Text 'Criação da relação entre as
MgO = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("MgO").Text 'variáveis e os dados inseridos
Al2O3 = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("Al2O3").Text
SiO2 = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("SiO2").Text
CaO = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("CaO").Text
Fe2O3 = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("Fe2O3").Text
QPbO = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("QPbO").Text
QNa2CO3 = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("QNa2CO3").Text
Qminer = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("Qminer").Text
RelAB = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("RelAB").Text
partesilica = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("partesilica").Text
parteborax = DialogSheets("Entrada").EditBoxes("parteborax").Text
```

```
Worksheets("Minério").Cells(6, 5).Value = Na2O 'Exibição de algumas das variáveis
Worksheets("Minério").Cells(7, 5).Value = MgO 'em planilhas do Excel
Worksheets("Minério").Cells(8, 5).Value = Al2O3
Worksheets("Minério").Cells(9, 5).Value = SiO2
Worksheets("Minério").Cells(10, 5).Value = CaO
Worksheets("Minério").Cells(11, 5).Value = Fe2O3
Worksheets("Reagentes").Cells(8, 6).Value = QPbO
Worksheets("Reagentes").Cells(9, 6).Value = QNa2CO3
Worksheets("Reagentes").Cells(7, 6).Value = Qminer
Worksheets("Reagentes").Cells(4, 7).Value = RelAB
```

```

SiO2pNa2CO3 = (60 * QNa2CO3) / (212 / RelAB) 'Cálculo da quantidade de sílica para os
SiO2pMgO = (60 * ((MgO * Qminer) / 100)) / (80 / RelAB) 'óxidos básicos de acordo com
SiO2pCaO = (60 * ((CaO * Qminer) / 100)) / (112 / RelAB) 'a relação A/B
SiO2pNa2O = (60 * ((Na2O * Qminer) / 100)) / (124 / RelAB)
SiO2pAl2O3 = (180 * ((Al2O3 * Qminer) / 100)) / (204 / RelAB)
FeOpFe2O3 = (144 / 160) * Fe2O3 'Cálculo da equivalência entre FeO e Fe2O3
SiO2pFeO = (60 * ((FeOpFe2O3 * Qminer) / 100)) / (144 / RelAB)
PbOpbotão = (223 / 207) * Qminer 'Cálculo da quantidade de PbO para o botão de chumbo
SiO2pPbO = (60 * (QPbO - PbOpbotão)) / (446 / RelAB)

SiO2plgbor = 0.8911 - (RelAB * 0.1485) 'Cálculo da equivalência entre o bórax e a sílica
Worksheets("Reagentes").Cells(17, 8).Value = SiO2plgbor 'Exibição da euivalência no Excel

SiO2req = SiO2pNa2CO3 + SiO2pPbO + SiO2pCaO + SiO2pNa2O + SiO2pMgO + SiO2pAl2O3 + SiO2pFeO
'Cálculo da sílica total requerida

'Como o bórax deve ser adicionado, e tem uma certa equivalência com a sílica (de acordo
'com a relação A/B) faz com que uma quantidade menor de sílica seja necessária

'O procedimento abaixo calcula a quantidade de bórax que substitui a sílica

SiO2adic = SiO2req 'Essas três linhas fazem com que inialmente a quntidade de boráx parta
SiO2paraborax = 0 'de zero, portanto, que todo a sílica requerida é adicionada
boraxadic = 0

'O laço ("loop"), subprocedimento abaixo calcula a quantidade de bórax que substitui a
'sílica aumentado gradativamente a quantidade de bórax e diminuindo a de sílica até
'que que sejam iguais ao dado de entrada: partes de sílica para partes de bórax

Do While (partesilica * boraxadic) < (parteborax * SiO2adic) '
'Para que seja executado até que as quantidades sejam iguais à entrada ( partes de
'sílica para partes de bórax

SiO2req = SiO2req - 0.05 'Diminui a quantidade de sílica gradativamente
SiO2adic = SiO2req 'Tranfere o valor de variável
SiO2paraborax = SiO2paraborax + 0.05 'Aumenta a quantidade de bórax gradativamente

boraxadic = SiO2paraborax / SiO2plgbor
'Calcula a quantidade de bórax adicionado através da relação de equivalência entre
'bórax e sílica, que depende da relação de oxigênio A/B imposta

Loop 'Final do subprocedimento

SiO2adic = SiO2adic - ((SiO2 * Qminer) / 100)
'Faz com que a quantidade de sílica contida seja descontada

Worksheets("Reagentes").Cells(10, 6).Value = SiO2adic
'Exibe no Excel a quantidade de sílica que deve ser adicionada

Worksheets("Reagentes").Cells(11, 6).Value = boraxadic
'Exibe no Excel a quantidade de bórax que deve ser adicionada

End If 'Fim do procedimento geral
End Sub 'Fim da macro

```

Os dados de entrada são os seguintes:

Entrada de Dados

Composição predominante do minério (%)

Na ₂ O	4,66	MgO	2,26	Al ₂ O ₃	11
SiO ₂	57,8	CaO	6,05	Fe ₂ O ₃	8,27

Quantidade de espécies adicionadas na fusão (g):

PbO	75	Na ₂ CO ₃	40	minério	30
-----	----	---------------------------------	----	---------	----

Relação de oxigênio ácido/base

Número de oxigênios do ácido para cada 1 da base: 1,3

Relação entre os ácidos: 4 partes de sílica para 3 partes de bórax.

OK Cancelar

Figura 21: Dados de entrada do programa em VBA.

De acordo com a análise da página 13, apenas as espécies predominantes serviram como dados de entrada (não foram consideradas as espécies de composição menor que $0,005 = 0,5\%$). O SO_3 e o As_2O_3 também não foram incluídos, pois admitiu-se que estas espécies são neutralizadas pelo KNO_3 adicionado, que tem justamente a função de oxidar sulfetos e arsenietos.

É importante lembrar que o resultado da página 13 é em % de óxidos, fazendo com que o S e o As, que provavelmente estão associados aos minerais (a análise por difração de raios-X na página 14 indicou provável presença de FeAs_2), apareçam na forma de óxidos.

A quantidade aconselhada de PbO é de 60 a 70g, e um pouco maior para minérios com sulfetos, arsenietos ou alumina, que é o caso do minério utilizado (admitiu-se 75g); a quantidade aconselhada de Na_2CO_3 é de aproximadamente 40g, que foi a quantidade utilizada.

A quantidade de minério aconselhada pela NBR10002 é de 30g por ensaio para minérios com concentração de ouro estimada entre 5 e 100g/t (60g para concentração menor que 5g/t e 15g para concentração maior que 100g/t).

Como foi mencionado no item 7, a relação de oxigênio entre os óxidos ácidos e básicos escolhida foi 1,3.

No livro "A textbook of fire assayng^[4]" é indicada uma proporção de 3 partes de bórax para cada 4 de sílica, que foi a proporção usada.

A saída do programa é a seguinte:

Proporção dos reagentes na fusão

1,3

minério:	30,00
óxido de chumbo:	75,00
carbonato de sódio:	40,00
sílica:	2,29
vidro de bórax:	14,83

Para a relação de oxigênio ácido/base dada, 1g de bórax equivale a 0,6981 g de sílica.

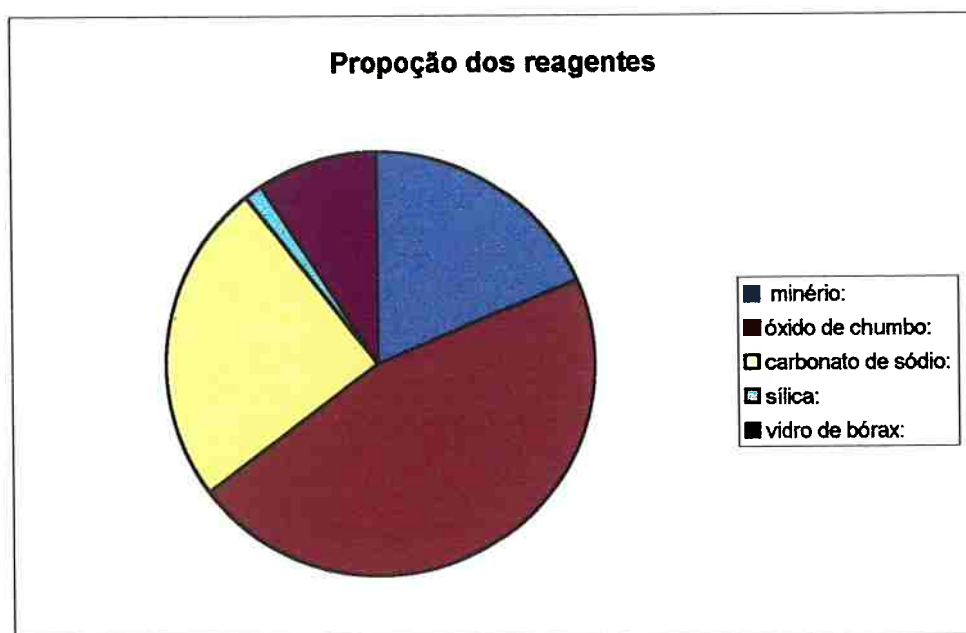


Figura 22: Planilha reagentes.

Referências bibliográficas

- [1] SALVADOR, F.A.S. - **Análise comparativa de métodos de amostragem de depósitos auríferos**. Dissertação (Mestrado) – EPUSP, São Paulo, 1994.
- [2] CHAVES, A.P. – **Métodos de concentração e extração de ouro**. Brasil Mineral, São Paulo, v.2, nº14, jan. 1985.
- [3] Japan international Cooperation Agency - JICA - **Análise de ouro e prata em minérios por copelação**. São Paulo (feito em colaboração com o IPT), 1986.
- [4] BUGBEE, E.E. - **“A textbook of fire assaying ”**. John Willey & Sons, New York, 1940.
- [5] SOBRAL, L.G.S. e GRANATO,M. - **Dosagem de ouro**. Publicação do Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, 1983.
- [6] NORMA **NBR 10002 - Minério de ouro - Determinação de ouro - Análise química**. 1987.
- [7] NORMA **JIS 8111 - Métodos para determinação de ouro e prata em minérios**. 1963.
- [8] TAYLOR, P.R. – **Symposium on Extrative Metallurgy – Laboratory Exercises**. Department of Metallurgical Engineering, University of Kentucky, 1979.
- [9] PINTO, E.C.O. – **Apostila de princípios de metalurgia extrativa (PMT-316)**. São Paulo, 1998.
- [10] SCOTT, W.W. – **Standard methods of chemical analysis**. D. Van Nostrad Company, 1939.

PROGRAMA PARA O CÁLCULO DA PROPORÇÃO DE REAGENTES NA ETAPA DE FUSÃO

Fusão.xls

(Executar no Excel)