

ANÁLISE DE METAIS NOBRES — ENSAIO A FOGO. PARTE I. CONSTRUÇÃO DE CADINHOS E COPELAÇÃO

Eikite TENGNON*

RESUMO: Neste trabalho é apresentada uma introdução sobre uma das etapas da obtenção de metais nobres a partir de sucatas e é descrita a preparação de cadinhos para o processo de copelação. Os resultados mostram que o procedimento adotado na confecção dos cadinhos é satisfatório e que estes cadinhos quando utilizados na recuperação de prata apresentam uma perda de cerca de 3,8% de prata.

UNITERMOS: Construção de cadinhos; copelação; metais nobres.

INTRODUÇÃO

Até recentemente pouca importância foi dada a nível nacional à parte de análise pelas indústrias de reaproveitamento de sucatas de metais preciosos e também pelos consumidores de um modo geral. As transações se efetivavam com base na integridade das firmas o que por sua vez gerava a confiança mútua entre as partes envolvidas na operação comercial. Entretanto, com a natural evolução da tecnologia e o acirramento da concorrência comercial em vista da constante elevação no preço de metais preciosos, a disseminação da prática de análise tornou-se de grande interesse nas operações comerciais que de alguma forma envolvem metais preciosos. Conseqüentemente, é importante, como também urgente, que a análise desses metais seja disseminada e se torne acessível ao público para fornecer subsídios nas decisões comerciais.

Até agora o trabalho de análise ficou circunscrito aos laboratórios de algumas

grandes corporações do ramo devido à exigência de uma vasta estrutura para desenvolvê-lo. As micro empresas que de comerciais ficam fora do processo, pois não podem dispor de técnicas especializadas para este fim. Uma vez que a formação de um especialista demanda anos de prática, formação de uma ampla organização e constante reformulação no quadro do conhecimento prático, torna-se cada vez mais difícil o acesso das microempresas ao processo. Por outro lado, isto reverteu negativamente no desenvolvimento comercial dessas microempresas pois os consumidores acabam optando por firmas que forneçam garantia real do produto. Considerando que este requisito só é satisfeito pelas grandes empresas, há assim um círculo vicioso que inibe o desenvolvimento das microempresas.

Inicialmente, pensando na análise de sucata de metais preciosos (Ag, Au, Pd) embasados em bibliografias (1-9) e em trabalhos anteriormente realizados

* Departamento de Análise Numérica e Estatística — Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas — UNESP — 13.100 — São José do Rio Preto — SP.

procurou-se desenvolver a técnica de análise denominada ensaio a fogo (Fire Assay), bem como estudar a sua aplicação prática na avaliação de sucatas específicas de metais preciosos. O ensaio a fogo consistiu numa análise química quantitativa para a determinação de metais preciosos em amostra de minérios por meio principalmente de calor e reagentes denominados fluxos. Encontram-se referências a essa técnica desde o século XVI, nas obras de Vannoccio Biringuccio "De La Pirotechnia" (1540), de Georgius Agricola "De Re Metallica" (1556) e de Lazarus Erker, "Treatise on Ores and Assaying" (1574).

Até recentemente, essa análise era empregada para a determinação final de metais obtidos já em forma bastante pura, para a pesagem final do ouro e prata. A quantidade de prata era calculada pela diferença após a separação do ouro. Com o advento de técnicas sofisticadas para a determinação de metais em solução, passou-se a empregar um método híbrido onde as técnicas de ensaio a fogo constituem uma das etapas do processo, ou seja, aquela da decomposição da matriz do minério e da coleta dos metais preciosos no botão de chumbo. Em seguida, o chumbo do botão pode ser removido por copelação deixando o ouro, prata e paládio na forma concentrada; estes metais, por sua vez, podem ser dissolvidos e determinados por outros métodos.

A utilização do ensaio a fogo em resíduos calcinados ou cinzas de material contendo prata previamente tratada com ácido, por si só justificaria um trabalho de pesquisa, uma vez que a retirada de um material por meio de um solvente sempre deixa dúvidas quanto à eficiência do processo realizado.

O procedimento do ensaio a fogo na determinação por pesagem direta do ouro e prata pode ser dividido em três partes:

— A primeira etapa é o banho de fusão da amostra original misturada com fluxos e reagentes em proporções apropriadas para decompor a matriz

incorporando-a na escória. Ao mesmo tempo reduz-se uma quantidade de chumbo metálico que funciona como solvente de todos os metais preciosos existentes na amostra. O chumbo arrasta os metais preciosos para o fundo do cadinho, formando o que se denomina botão de chumbo.

— Numa segunda etapa, após a separação da escória obtida na primeira etapa, efetua-se a copelação para a remoção do ouro e da prata. A copelação é a queima do chumbo fundido ao ar para formar óxido de chumbo líquido. Este, em sua maior parte, é absorvido pelo cadinho e, em menor proporção, evaporado. Este processo só é possível porque o material de que é feito o cadinho (que será descrito pormenorizadamente mais adiante) é permeável ao óxido de chumbo e impermeável aos metais nobres. Assim, todo o chumbo é retirado, só restando no cadinho a prata e o ouro. Esta liga é denominada "doré bullion".

— Na terceira etapa, após a pesagem do "doré bullion", a prata é dissolvida e separada do ouro, o que permite a avaliação quantitativa dos dois metais.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1 — Copelação

O botão de chumbo, já isolado da escória, será submetido ao processo denominado *copelação* para separar o chumbo o ouro, a prata, o paládio e a platina.

O chumbo, mantido a uma temperatura entre 800°C e 900°C é rapidamente oxidado a PbO. Noventa e oito por cento é absorvido pelo cadinho e os dois por cento restantes são volatilizados. Conseqüentemente, apenas os metais nobres restarão no cadinho. O sucesso dessa operação dependerá, em grande parte, da vivência do operador e da natureza do cadinho.

2 — Construção de cadinhos

2.1 — Transformação dos ossos de carneiro em cinzas

A queima dos ossos foi realizada, inicialmente, em vasilhame de ferro de 20 litros. Foi feita uma abertura na base, em forma de semicírculo e assentou-se uma tela de ferro no interior, a um terço da altura do vasilhame, sobre a qual colocaram-se os ossos até o topo do vasilhame. Pela abertura introduziu-se uma latinha contendo álcool e ateou-se fogo. Os ossos queimam facilmente com labaredas alimentadas pela gordura existente e impregnada nos mesmos. Mas o resultado obtido não foi satisfatório, pois formou-se pouca cinza e muitos cavacos. Os ossos se fragmentaram em pequenos cavacos, aproximadamente de 5cm de comprimento. Então, foi construído um queimador (utilizável também como forno), de tijolos comuns, mas com a câmara internamente revestida de tijolos refratários assentados com cimento refratário. As dimensões internas da câmara eram de 100cm de largura, 50cm de profundidade e 200cm de altura, com uma chaminé de 7m de altura. No interior da câmara foram instaladas três telas móveis de ferro com malhas variando de 1cm até 10cm para reter, durante a queima, os cavacos de ossos de tamanhos diferentes. As cinzas resultantes da queima passaram pelas telas e se depositaram no fundo da câmara sobre uma bandeja de ferro. Neste caso, o resultado da queima foi melhor. Possível-

mente, isto deve estar, simplesmente relacionado à manutenção da temperatura mais elevada no interior do queimador devido ao isolamento feito pelas paredes de tijolos refratários.

Mediram-se as massas antes e depois do processo de queima e assim foi possível avaliar que a massa das cinzas é 30 a 35% da massa inicial dos ossos. Esses dados são de interesse na confecção de novos lotes de cadinhos.

2.2 — Peneiração e Calцинаção

O resultado da queima ainda apresentava uma mistura de pequenos cavacos, cinzas e matéria orgânica. Para a uniformização, esse material foi peneirado com duas peneiras de plástico sobrepostas, do tipo utilizado em trabalhos domésticos. As medidas das malhas eram de aproximadamente 0,5mm de lado, ou seja, 40 mesh. Ambos os materiais resultantes deste processo, ou seja, o peneirado e o retido, foram calcinados separadamente numa mufla de laboratório a uma temperatura de 800°C.

O tempo de calcinação foi controlado pela observação direta da cor do material calcinado, que nesta temperatura passa, em aproximadamente 10 min., da cor inicial cinza-claro para a cor branca. A cor branca deve ser a cor final da cinza, livre de impurezas, principalmente, de matéria orgânica.

Essa conclusão foi tirada examinando as cores dos componentes da cinza de osso no "Handbook of Chemistry and Physics" (1971 — 1972) (V. Tabela 1)

TABELA 1 — Componentes das cinzas de ossos.

Substâncias	fórmula	%	cor
Fosfato de Cálcio	Ca (PO ₄) ₂	90,0	branca
Óxido de Cálcio	CaO	5,6	branca
Óxido de Magnésio	MgO	1,0	incolor
Fluoreto de Cálcio	CaF ₂	3,1	incolor

As cinzas calcinadas em duas porções distintas foram misturadas. As cinzas e cavacos de ossos, após calcinados, não apresentaram diferenças visíveis.

Diante desses resultados, concluiu-se que o importante não é evitar a formação de cavacos durante a queima no forno, mas eliminar a matéria orgânica e a sílica que podem impurificar as cinzas, e possivelmente reduzir o desempenho dos cadinhos.

2.3 — Preparação das Matrizes dos Cadinhos

O processo para obtenção das matrizes dos cadinhos foi realizado em duas etapas. Em primeiro lugar fundiram-se dois pares de tarugos de ferro de forma cilíndrica: um par com 8 e 12cm de diâmetro e 8cm de altura e um outro par com 6 e 5cm de diâmetro por 6cm de altura. Este procedimento barateou o custo das matrizes, uma vez que os tarugos fundidos podem ser obtidos a preços inferiores àqueles do aço trefilado. Com esses tarugos

usinaram-se duas matrizes (macho e fêmea), uma grande e outra pequena, para moldar os cadinhos com as cinzas de ossos. O objetivo era utilizar o cadinho menor para análise e o maior para a copelação no processo de purificação. Após algumas modificações no projeto o modelo final da matriz, tamanho pequeno, ficou na forma tal como é apresentada na Fig. 1.

Nas tentativas iniciais de modelagem dos cadinhos, verificou-se que o cadinho prensado ficava colado na matriz, dificultando a sua retirada sem danificá-lo parcialmente. Assim, foram introduzidas partes móveis na matriz, tanto no macho como na fêmea para permitir a retirada do cadinho mais facilmente.

Projetou-se a forma dos cadinhos de modo que fossem rasos, largos na boca e arredondados no fundo, ou seja, aproximadamente parabólico. Isto foi feito para favorecer a oxidação do chumbo no fundo dos mesmos.

2.4. — Preparação da Argamassa

Nos ensaios preliminares de compactação e modelagem da cinza de osso verificou-se que a resistência do cadinho melhora com o aumento da pressão de compactação da prensa. Os cadinhos podem ser modelados manualmente sem nenhuma pressão adicional. Primeiramente, preparou-se a argamassa misturando uniformemente 500g de cinzas de ossos e 60cm³ de água numa bandeja de plástico com o auxílio de uma espátula. A argamassa assim preparada foi colocada na matriz em porções de 35 a 40 gramas. Para comprimir a matriz e modelar os cadinhos foi utilizada uma prensa do tipo "Hydraulic Decimal Press D.P. 36 da Firma Verb Carl Zeiss Jena". Os cadinhos foram modelados com força total de pressão que variou de 1.000 a 10.000kgf.

Constatou-se que os cadinhos moldados sob pressões mais elevadas, em torno de 10.000kgf, ficaram mais resistentes à manipulação com tenaz nas futuras operações de copelação no forno. Assim, com a operação descrita moldaram-se, aproximadamente, 50 cadinhos com as seguintes dimensões: 3,5cm de diâmetro de boca e 2,5cm de profundidade e massas entre 30 e 35g. Os cadinhos obtidos foram secos em estufa a 100°C por um dia e depois foram guardados em bandejas retangulares de plásticos com tampa. (Fig. 2.)

2.5 — Cálculo da Pressão Aplicada

A pressão (p) aplicada na modelagem do cadinho pela prensa foi avaliada da seguinte maneira:

Sendo $p = F/S$, onde F é a força de compressão na prensa = 10.000 kgf e S é a superfície do macho da matriz de perfil parabólico. O valor de S foi obtido baseado na expressão (1) e no gráfico da Fig. 3.

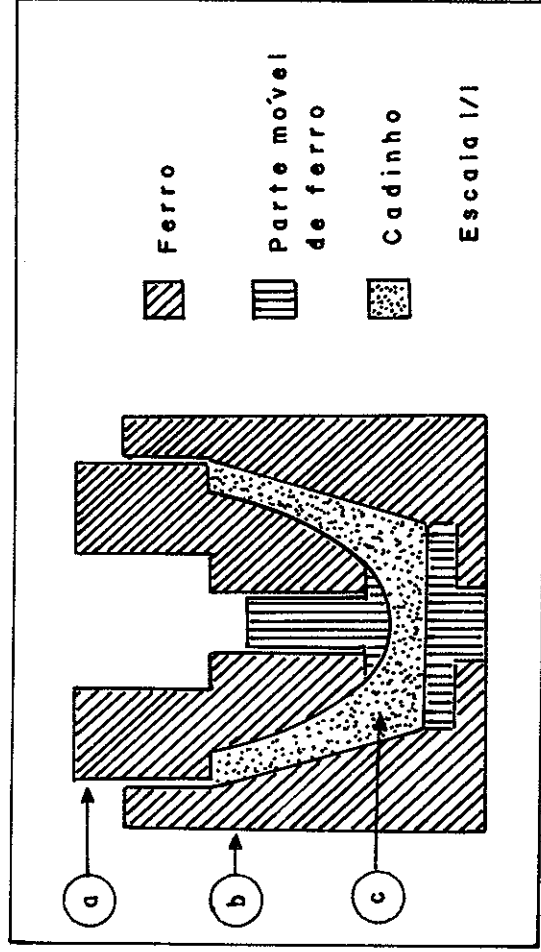


FIG. 1 — Matriz para moldar o cadinho. A — Macho; B — Fêmea; C — Cadinho.



FIG. 2 — Cadinhos moldados sendo colocados na estufa para secagem.

$$S = \int_{x_1}^{x_2} 2ly(1+y^2)^{12} dx$$

$$\text{onde } y = \frac{7}{6}(x)^{12} \text{ e } y' = \frac{7}{6} \cdot \frac{1}{2(x)^{12}} \\ = \frac{7}{12} \cdot \frac{1}{(x)^{12}}$$

Substituindo o valor de y e y' em (1) fica:

$$S = 2 \int_0^{25} \frac{7}{6} (x)^{12} \cdot \left(1 + \frac{49}{144} \cdot \frac{1}{x}\right)^{12} dx =$$

$$= \frac{7}{3} \int_0^{25} \left(x + \frac{49}{144}\right)^{12} d\left(x + \frac{49}{144}\right) =$$

$$= \frac{7}{3} \int_0^{25} \left(\frac{2}{3} \left(x + \frac{49}{144}\right)^{32} - \left(\frac{49}{144}\right)^{32}\right) dx =$$

$$\frac{14 \int_0^{25} \left(2,5 + \frac{49}{144}\right)^{32} - \left(\frac{49}{144}\right)^{32}}{9} dx =$$

$$= 5,93 \left| (4,78) - (0,198) \right| = 27,17 \text{ cm}^2$$

$$\text{Portanto, } p = \frac{10^4 \text{ kgf}}{27,2 \text{ m}^2} = 368 \frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}$$

ou considerando a precisão das medidas da matriz, é possível escrever,

$$p = 3,7 \cdot 10^2 \frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 — Resistência dos Cadinhos ao aquecimento no forno

Os cadinhos guardados após a secagem na estufa, foram introduzidos em número de quatro no forno mufla de laboratório, já previamente aquecido à temperatura de 900°C. Após ficarem no interior da mufla por dez minutos, os cadinhos foram retirados com uma tenaz. Constatou-se que os cadinhos aquecidos na mufla eram mais brancos do que os demais que não receberam o mesmo tratamento térmico. Isto presumivelmente, porque no cadinho não tratado deve existir algum resíduo de matéria orgânica. Por outro lado,

do, quanto à resistência ao choque térmico os cadinhos apresentaram um desempenho satisfatório não mostrando trincas nem fragilidade durante a operação de aquecimento e posterior manipulação.

2 — Observações sobre a evolução da Copelação

Introduziu-se lâminas de chumbo de aproximadamente 10g em alguns cadinhos já aquecidos a 900°C e colocados no interior do forno. As lâminas de chumbo imediatamente ficaram pastosas e escurecidas. Num período de aproximadamente 5 minutos a superfície do chumbo fica brilhante e toma a forma de um botão. No mesmo grupo de cadinhos testados simultaneamente no forno pode ocorrer uma demora maior de um ou outro botão para “abrir” a superfície, possivelmente devido ao aquecimento ou arejamento não uniforme no interior da câmara.

O brilho apresentado pelo botão de chumbo indica que a temperatura é maior do que o ambiente interior do forno que o circunda. Esta temperatura é resultante da reação exotérmica de oxidação rápida que eleva a temperatura do botão de chumbo acima da temperatura do ambiente. À medida que o botão diminui vai se acentuando a convexidade da superfície e pequenas porções ou manchas de litargiria (PbO) se movimentam escorrendo superfície abaixo, dando a impressão de rotação da esfera de chumbo, o que caracteriza a evolução da copelação. O óxido de chumbo que escorre superfície abaixo é absorvido pelo cadinho.

Normalmente, acredita-se que a temperatura em que a superfície se mantém descoberta seja de 850°C. No presente trabalho, gradualmente se reduziu a temperatura do forno até 720°C quando observou-se a cessação da copelação do chumbo, voltando a escurecer a superfície. Observamos também, que a superfície reabre novamente à temperatura de cerca de 840°C. Para as ligas com os

metais preciosos, essas temperaturas, provavelmente, devem ser um pouco mais elevadas.

Com a evolução do fenômeno, em alguns minutos há a formação de um anel de coloração escura, imediatamente acima do botão do chumbo. Este anel é produzido pelo PbO absorvido pelo cadinho. A aparente coloração escura é devida à diferença de temperatura, pois quando o cadinho é resfriado o anel apresenta uma coloração amarela, característica do óxido de chumbo. Quando as condições de temperatura e oxigenação são as mais convenientes chega a se formar fiapos de cristais de litargiria imediatamente acima do chumbo. Se a temperatura do cadinho for muito baixa o litargiria deixa de ser absorvido pelo cadinho e cobre todo o espaço anular entre o cadinho e o botão de chumbo. Nessa hora, se a temperatura não for elevada imediatamente, o PbO cobrirá todo o botão de chumbo prejudicando, assim, todo o processo.

Quando trabalhou-se apenas com o botão de chumbo verificou-se que ele diminui gradualmente até desaparecer completamente. Esse processo durou cerca de 10 a 15 minutos. Quando comparou-se esse resultado com o de uma liga composta de 10g de chumbo e 300mg de prata verificou-se uma demora maior para “abrir” a superfície da liga, aproximadamente 20 minutos. A medida que a liga vai ficando mais rica em Ag é preciso aumentar a temperatura até atingir 900°C.

Com o decorrer da copelação e a constante diminuição do chumbo, o botão vai ficando cada vez mais esférico com manchas escuras de PbO movimentando-se sobre a superfície. No final do fenômeno não existe mais o chumbo. A película de óxido de chumbo que cobre a esfera de prata vai se reduzindo em espessura ficando do muito fina e de espessura variável. Neste ponto, a esfera apresenta o efeito da interferência de luz. O fenômeno consiste numa sucessão das cores do arco-íris que se movimentam sobre a superfície da es-

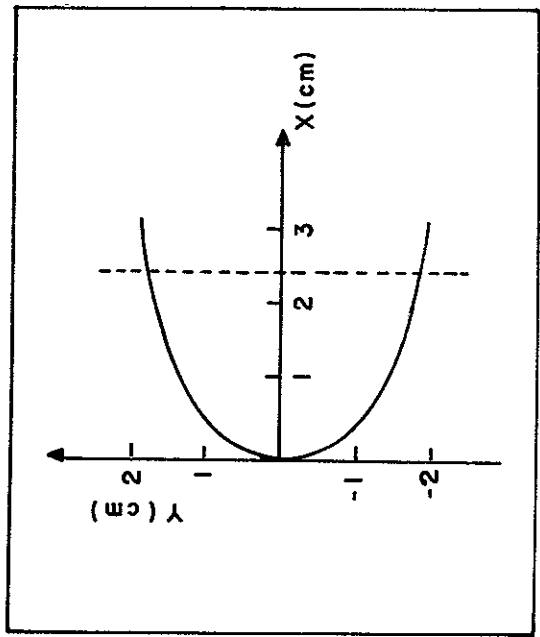


FIG. 3 — Curva representando o perfil parabólico do cadinho.

fera. O fenômeno cessa em menos de um minuto e a esfera fica momentaneamente escura. Após alguns segundos reaparece o brilho prateado e intenso.

Esse fato é resultante da interferência destrutiva dos raios luminosos que incidem e refletem nas duas superfícies da película, quando a espessura da película vai se tornando desprezível em relação ao comprimento da onda da luz. Segundo a literatura sobre o assunto, esse brilho bem definido torna a superfície da esfera espolhada do óxido de chumbo. Deste modo

no ensaio restou no fundo do cadinho uma esfera de prata livre de chumbo.

3 — Ensaio de Recuperação de Ag

Neste teste procurou-se avaliar a recuperação da prata no processo de copelação, ou seja, o índice de impermeabilização do cadinho à prata. Para tal, utilizou-se lâminas de chumbo e bolinhas de prata conforme o quadro demonstrativo abaixo. (V. Tabela 2). O chumbo laminado não deixa resíduos no cadinho.

TABELA 2 — Recuperação da prata na copelação.

Cadinho n.º	massa do cadinho (g)	lâmina de chumbo (g)	Prata inicial (mg)	Prata recup.	Perda %
1	31,4	10,0	352	336	4,5
2	33,7	10,0	403	389	3,5
3	33,2	10,0	381	366	3,9
4	36,3	10,0	295	287	2,7
5	32,2	10,0	340	325	4,4
6	33,5	10,0	250	241	3,6

valor médio 3,8%

O resultado acima demonstra um bom desempenho do cadinho confeccionado para a recuperação da prata.

Está em andamento o processo de copelação com outros metais nobres e em fase inicial a etapa denominada banho de fusão.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o Apoio Financeiro da UNESP através da Comissão de Projetos Especiais — CPE na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUGBEE, E.E. — *A textbook of fire assayng.* 3. ed., New York, John Wiley, 1940.
2. CORRIGAN, D.A. & BROWNING, M.E. — *Proceedings of the second international seminar of sampling and assaying of precious metals.* San Francisco, The International Precious Metal Institute, 1980.
3. DUPARC, L. — *Helv. Chim. Acta*, 1919, 2, 324
4. KARPOV, B.G. & FEDOROVA, A.N. — *Ann. Inst. Platine*, 1932, (9), 106.
5. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, H. & DEBRAY, H. — *Chem. News*, 1860, 1, 15.
6. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, H.; DEBRAY, H. & MORIN, H. *Tecnologiste*, 1874, 36, 194.
7. SCHWITTER, N. — *Eng. Mining J.*, 1914, 97, 1249.
8. SMITH, E.A. — *The sampling and assay of precious metals* 2. ed. London, Charles Griffin, 1947
9. SOUZA SANTOS, T.D. & BRDASCHIA, O. — *Bol. Itim da Associação Brasileira de Metais*, 1949, 5, (17) 447.