

João Sá Pereira

Notas de Laboratório

Bolsa de Investigação - INN4MIN

2024/2025

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Projeto

INN4MIN Desenvolvimento de metodologias inovadoras e sustentáveis aplicadas a recuperação de ouro e elementos críticos em minérios e placas de circuito integradas utilizadas¹

¹ ERA-MIN3/0003/2021

Plano de Trabalhos

Lixiviação de uma amostra de ouro da mina do Numão (pré-concentrado, cerca de 15 kg)

Preparação de amostras: Amostragens para sacos de 200/250 g.

Caracterização de amostras: FRX, Digestão ABS, análise granulométrica → fazer em triplicado.

Lixiviação: Plano de lixiviação com Tioreia (fazer exploratório e depois preparar plano de ensaios)

Lixiviação: Plano de lixiviação com Citrato.

Lixiviação: Plano de lixiviação com Bromo.

Fazer ensaios exploratórios com os 3 reagentes e, em função dos resultados, preparar plano mais exaustivo.

Parte I: Preparação e Caracterização de Amostras

Preparação e Caracterização de Amostras

21 Outubro 2024

Foi feito um trabalho de desagregação da amostra inicial, proveniente da mina do Numão. Uma amostra de um pré-concentrado que tinha sido anteriormente submetida a processos de flutuação. A amostra tinha cerca de 15 kg.

Foi utilizado um moinho de bolas - apresentado na Figura 1 - com a seguinte configuração de trabalho:

- 60 rpm;
- Duração de trabalho 30 minutos;
- Sentido de rotação inverte de 5 em 5 minutos;
- Pausa de 1 minuto entre cada inversão de sentido;
- 3,41 kg de bolas.

Foi-se colocando partes da amostra dentro do tambor do moinho e deixou-se a desagregar durante o tempo estipulado. Uma vez terminado o tempo de funcionamento do moinho, peneirou-se o material desagregado com um peneiro de malha #1.18 mm. Foi-se fazendo este procedimento sucessivamente. Deixou-se material para o dia seguinte.

22 Outubro 2024

Na Figura 2 temos a amostra de material dentro do tambor do moinho.

Do dia anterior verificou-se que ainda havia alguns “blocos”, portanto meteu-se o moinho a trabalhar durante cerca de 15 minutos para desagregar o resto do material. Quando este terminou, a totalidade da amostra foi desagregada e peneirada com o peneiro #1.18 mm.

Com o material já desagregado, era necessário agora homogeneizar a amostra. Para isso, foi utilizado o separador Jones² (esquartelador). Separou-se a amostra de ≈ 15 kg em duas amostras de $\approx 7,5$ kg cada - amostra A e amostra B.

A amostra B vai ser guardada. Foi armazenada em dois sacos de plástico - B1 = 3,36 kg e B2 = 4,28 kg. A amostra A será posteriormente separada em sacos de ≈ 1 kg.



Figura 1: Moinho de tambor TM 300 Retsch.

Como o moinho nunca tinha sido utilizado para desagregar amostras, fez-se testes para determinar o tempo necessário de funcionamento e para determinar também a necessidade ou não de bolas.

O peneiro de #1.18 mm foi utilizado como redundância, apenas para ter a certeza que toda a amostra estava desagregada.



Figura 2: Amostra de material no tambor do moinho.

² O separador Jones, ou em inglês riffle splitter, é utilizado para separar amostras em duas partes quase idênticas.

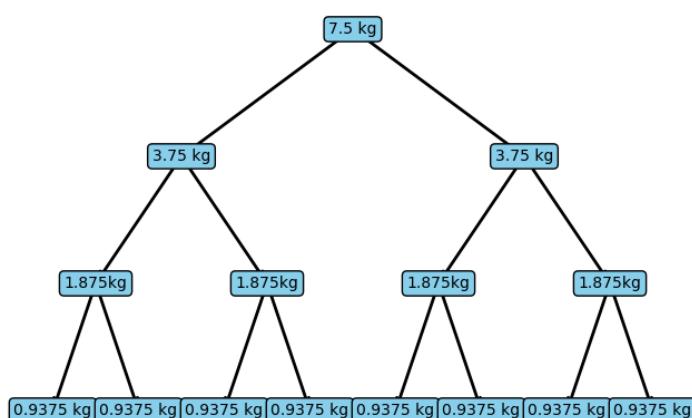
24 Outubro 2024

N.B.: Antes de se utilizar o separador Jones, tinha sido feita uma separação manual. Esta abordagem não poderia estar mais errada, separar a amostra manualmente introduz erros significativos, especialmente em amostras com partículas de diferentes calibres. O Jones é uma das formas representativas e precisas de separação de amostras e é o que será utilizado neste trabalho.

Funcionamento do separador Jones

O Jones separa uma amostra em duas metades, sendo que uma das metades separadas é descartada e trabalha-se com a outra.

Um esquema de funcionamento desta separação está apresentado na Figura 3.



É importante ter em consideração que obtém-se sempre duas amostras com o separador Jones, mas que uma das metades obtidas é sempre descartada. Ou seja, na Figura 3, o ramo da direita de cada uma das ramificações foi descartado para ser separado posteriormente (a totalidade da amostra foi separada em sacos de ≈ 1 kg).

Figura 3: Diagrama de separação de amostras com o Jones.

A amostra foi separada, com o separador Jones, em sacos de aproximadamente 1 kg. A massa de cada saco está apresentada na Tabela 1.

Amostra	Massa (g)
A ₀₁	1020,66
A ₀₂	836,56
A ₀₃	802,66
A ₀₄	1052,15
A ₀₅	986,89
A ₀₆	786,81
A ₀₇	1138,15
A ₀₈	1044,50
Total	7590,38

Tabela 1: Massa dos amostras separadas com o Jones.

As células destacadas representam as amostras escolhidas para crivagem, que vai ser realizada posteriormente.

28 Outubro 2024

Hoje foi realizada a crivagem do material previamente separado. Escolheu-se, aleatoriamente, três dos oito sacos. Os sacos escolhidos para crivagem foram os seguintes: A01, A04 e A08; destacados na Tabela 1.

A série de crivos utilizada para crivagem foi a seguinte:

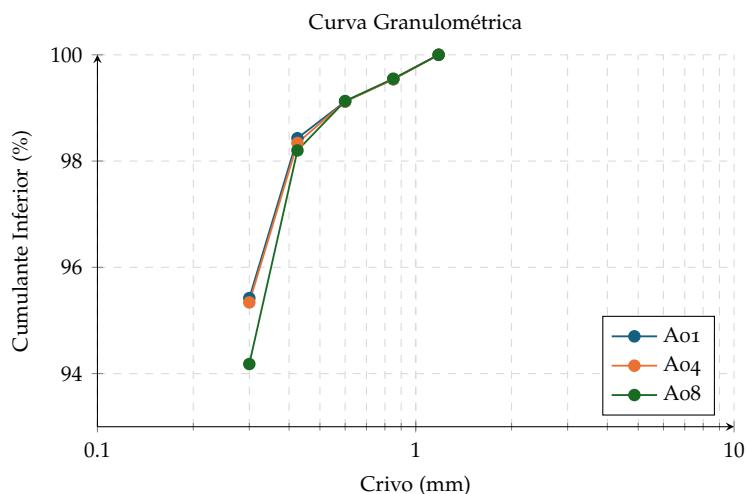
- | | |
|-------------|-------------|
| 1. 0,850 mm | 3. 0,425 mm |
| 2. 0,600 mm | 4. 0,300 mm |

O material foi crivado nos crivos mecânicos³ durante 30 minutos. A mesma série de crivos foi utilizada para os três sacos.

Após cada crivagem, a massa das frações de material retido em cada um dos crivos da série de crivagem foi medida e está apresentada na Tabela 2:

Malha (mm)	Massa (g)		
	A ₀₁	A ₀₄	A ₀₈
0,850	4,72	4,82	4,69
0,600	4,26	4,48	4,43
0,425	7,06	8,15	9,65
0,300	30,65	31,53	41,93
Infra	973,37	1002,44	982,95
Σ	1020,06	1051,42	1043,65

Foi efetuada uma análise granulométrica do material retido em cada crivo. A curva granulométrica está apresentada na Figura 4.



³ Uma particularidade dos crivos mecânicos utilizados é que estes tinham a funcionalidade de definir automaticamente a frequência de vibração de acordo com o peso da coluna de crivos.

Tabela 2: Massa de material retido em cada crivo após a crivagem.

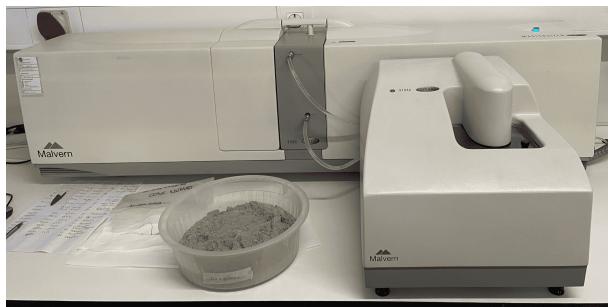
Figura 4: Curva granulométrica.

Como existe muito pouco material acima do calibre 0,300 mm (< 5 %), juntou-se todas as frações de material novamente e vai-se realizar medições no granulómetro laser.

30 Outubro 2024

GRANULÓMETRO LASER Malvern Mastersizer 2000

Continuando o trabalho, as frações das amostras previamente crivadas foram colocadas todas na sua forma original (amostra tal-qual de ≈ 1 kg) para se analisar a granulometria dos 8 sacos de material, com auxílio do granulómetro laser - Figura 5.



Começou-se por analisar a amostra A014. A primeira análise foi feita com a amostra seca (ou seja, foi colocada no granulómetro sem estar misturada em água), de forma a avaliar a distribuição do tamanho das partículas. Verificou-se que havia partículas ainda agregadas⁵.

Limpou-se o granulómetro e fez-se outra análise desta vez tendo misturado a amostra em água para evitar a agregação das partículas. Mesmo assim, era possível melhorar ainda mais os resultados e portanto utilizou-se a opção de ultra-som para promover ainda mais a desagregação das partículas.

Visto que com uma mistura prévia em água e com a utilização da opção de ultra-som do granulómetro obtiam-se os melhores resultados, os restantes sacos foram analisados com estas parametrizações. Sendo que, antes de se ativar o ultra-som⁶ realizou-se sempre uma análise apenas com a mistura prévia em água.

As análises foram identificadas da seguinte forma:

- A0n, sendo n o número da amostra, para análises sem mistura prévia em água e sem ultra-som;
- A0n-REP, para análise com mistura prévia em água e sem ultra-som;
- A0n-REP2, para análise com mistura prévia em água e com ultra-som.

Os dados das análises foram guardados para uso posterior.

Um granulómetro laser utiliza a difração da luz laser para medir a distribuição dos tamanhos das partículas numa amostra. Este tipo de análise é particularmente útil porque permite uma análise rápida, precisa e repetível.

Figura 5: Granulómetro laser Malvern Mastersizer 2000.

⁴ As amostras foram analisadas separadamente, mas com os resultados obtidos de todas as subamostras poderemos generalizar para a amostra tal-qual (≈ 15 kg).

⁵ Como estamos a trabalhar com material de calibre muito fino, é normal haver agregação de partículas. Isto pode ser combatido com uma agitação forte; uso de ultra-som ou mistura prévia em água para desagregar.

⁶ A utilização do ultra-som, se for possível, deve ser evitada pois como as partículas são muito finas pode promover a fragmentação e resultar em análises erradas que não refletem a verdadeira composição da amostra.

Para cada análise foram guardados ficheiros distintos com uma curva granulométrica e com uma curva de distribuição de calibres, A0n-REP2-CUM e A0n-REP2-FREQ, respetivamente.

31 Outubro 2024

Uma vez realizada a análise granulométrica no granulómetro laser, iremos dar continuação à amostragem. O próximo passo será dividir as amostras de 1 kg em sub-amostras de, aproximadamente 0,250 g - deveremos ter no máximo 250 g e no mínimo 200 g.

Para esta divisão foi utilizado o divisor de amostras apresentado na Figura 6. Este equipamento em específico, divide a amostra em 8 partes iguais. Portanto, das nossas amostras de ≈ 1 kg iremos obter 8 sub-amostras de $\approx 0,125$ kg. Como queremos que as nossas sub-amostras tenham $\approx 0,250$ kg, iremos juntar os frascos resultantes da divisão 2 a 2.

O funcionamento do divisor de amostras é bastante simples e direto. Coloca-se os frascos, liga-se o equipamento, liga-se o alimentador e coloca-se a amostra (pouco a pouco para prevenir entupimentos) no funil do alimentador⁷. O divisor faz o resto do trabalho, dividindo a amostra em 8 sub-amostras praticamente iguais.

Das 8 sub-amostras obtidas em cada uma das divisões, constitui-se sacos de $\approx 0,250$ kg, juntando os frascos 2 a 2. As massas de cada uma das sub-amostras está apresentada na tabela seguinte:

Sub-amostras (g)	A ₀₁	A ₀₂	A ₀₃	A ₀₄	A ₀₅	A ₀₆	A ₀₇	A ₀₈
A _{0n.1}	254,44	207,90	200,00	262,99	243,20	196,06	283,14	264,14
A _{0n.2}	253,67	208,76	202,18	262,30	245,76	192,84	286,50	260,05
A _{0n.3}	254,76	210,29	200,52	262,23	250,16	198,40	284,01	257,18
A _{0n.4}	254,22	209,50	198,21	262,28	246,06	198,43	282,14	259,72
Σ	1017,09	836,45	800,91	1049,80	985,18	785,73	1135,79	1041,09

Uma vez divididas as sub-amostras, iremos escolher um dos sacos de ≈ 250 g proveniente da divisão de cada um dos 8 sacos de ≈ 1 kg. Estas 8 sub-amostras irão ser analisadas no FRX⁸ para determinar a composição química das amostras. Como o teor em Au deve ser muito pequeno, ele não será determinado por esta análise, obteremos apenas os elementos em maior quantidade.

Foram escolhidas as amostras A01.1, A02.3, A03.2, A04.3, A05.3, A06.4, A07.4 e A08.3 para serem analisadas no FRX.

O funcionamento do equipamento FRX é bastante simples, basta colocar a amostra dentro do equipamento, fechar bem a porta e acionar o gatilho para começar a análise. Foram realizados cinco "tiros" por amostra, com um tempo de análise de 30 segundos em cada tiro. No fim de cada tiro, foi-se alterando a posição da amostra dentro do equipamento, para que fossem analisadas diferentes partes da amostra de forma a que os resultados sejam representativos.

Os resultados das análises foram descarregados em formato .csv. Os dados irão ser posteriormente analisados.



Figura 6: Divisor de amostras PT 100.

⁷ O divisor de amostras conta com o alimentador DR 100 que promove a alimentação contínua de material ao divisor.

⁸ A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica rápida e não destrutiva amplamente usada para determinar a composição elementar de um material que requer apenas uma preparação mínima da amostra.



Figura 7: Equipamento FRX utilizado.

6 Novembro 2024

Hoje foram feitas as análises FRX para as amostras A01.1, A03.2, A05.3 e A08.3. Os valores destas análises serão adicionados (substituídos) aos dados obtidos no dia **31 Outubro 2024**.

A necessidade de refazer as análises para estas amostras assenta no facto de o equipamento não ter feito leituras de alguns elementos em alguns dos 5 tiros realizados. Portanto, é necessário refazer a análise FRX para estas amostras para que a média, que vai ser calculada, seja correta e que os resultados sejam representativos.

Análise dos resultados do FRX

Das análises realizadas, tanto a primeira, do dia **31 Outubro 2024**, como a segunda, do dia **6 Novembro 2024**, foram obtidos ficheiros .csv que continham informação relativa à quantidade (em %) de elementos presentes em cada uma das amostras.

Uma análise foi realizada aos valores obtidos a partir desses ficheiros. Para cada tiro e para cada elemento, identificaram-se e excluíram-se os valores considerados *outliers*⁹, ou seja, aqueles que apresentavam um desvio significativo em relação aos restantes. Essa exclusão permitiu que a média calculada fosse mais representativa das características de cada amostra.

Como resultado dessa análise, foi elaborada a Tabela 3, que apresenta os valores médios das quantidades dos elementos (em %), organizados em ordem decrescente para cada uma das amostras. Apenas os elementos com maior presença foram incluídos:

(%)	A01.1	A02.3	A03.2	A04.3	A05.3	A06.4	A07.4	A08.3
Fe	4,582	4,977	4,480	4,871	4,608	4,268	4,665	4,341
As	1,916	2,052	1,844	2,048	1,908	1,718	1,947	1,777
K	1,531	1,721	1,331	1,629	1,416	1,504	1,947	1,833
Ti	0,211	0,263	0,226	0,247	0,251	0,225	0,270	0,232

Com esta tabela, de forma a ser possível visualizar os dados obtidos graficamente, constrói-se um gráfico de barras com os elementos mais presentes, Fe, As, K e Ti, apresentada na Figura 8.

Os restantes elementos não serão aqui apresentados pois estão presentes numa quantidade muito pequena. Os dados referentes aos restantes elementos podem ser consultados na pasta partilhada do projeto.

⁹ Por exemplo, em alguns tiros, certos elementos tinham quatro valores a rondar os 2 % e um valor a rondar os 0,002 %. Nesses casos, o outlier seria o 0,002 %, que não se comporta como os restantes valores para a mesma amostra.

Tabela 3: FRX - Elementos mais presentes nas amostras.

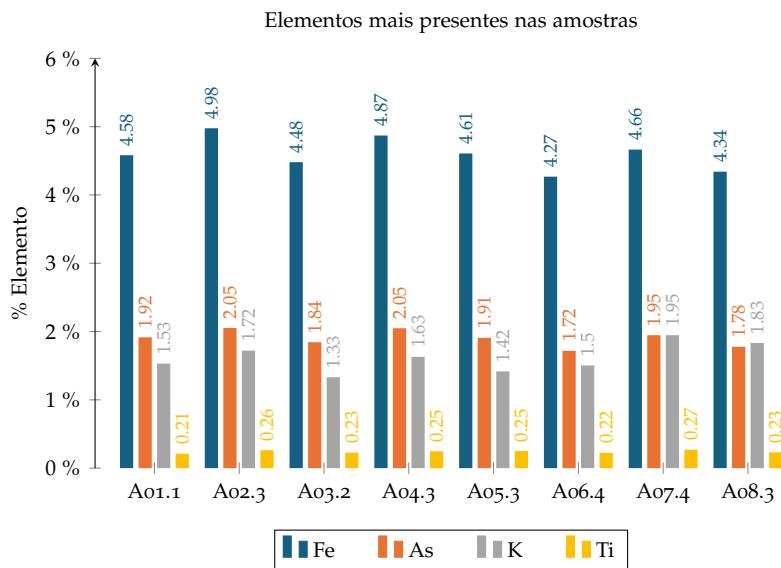


Figura 8: FRX - Elementos mais presentes nas amostras.

7 Novembro 2024

Hoje foi feita a preparação para fazer a digestão ácida¹⁰. Para isso foi escolhida, aleatoriamente, uma sub-amostra de ≈ 250 g para este procedimento. Foi escolhida a amostra A08.3, com 257,18 g.

Como vão ser necessários apenas 50 g de amostra, a A08.3 foi colocada no divisor de amostras - o mesmo da Figura 6.

Do divisor de amostras obteve-se 54,15 g (A08.3.1) que foi depois dividido em cinco copos, cada um com aproximadamente 10 g. Estes cinco copos foram depois colocados na mufla. A mufla foi programada para aquecer até 700 °C, manter os 700 °C durante 1 hora e depois desligar-se automaticamente. As amostras ficam a arrefecer dentro da mufla até ao dia seguinte.

A amostra A08.3 foi reconstituída com o material que não foi para os copos da mufla e foi medida a massa: 215,03 g (com o peso do saco).

No dia seguinte, com a amostra já arrefecida, será realizada a digestão ácida, sendo que o procedimento será posteriormente explicado.

¹⁰ A digestão ácida serve para decompor a matriz mineral da amostra, permitindo a solubilização dos elementos de interesse (neste caso, o ouro e possivelmente outros metais associados) e eliminando interferências que poderiam afetar a análise subsequente por espectrometria de absorção atómica.



Figura 9: Mufla utilizada para aquecer a amostra.

8 Novembro 2024

Retiraram-se as amostras que foram colocadas na mufla no dia 7 Novembro 2024. O material, anteriormente com uma cor beje (como

se pode ver na Figura 2), encontra-se agora com uma cor avermelhada - Figura 10.

O material foi transferido para gobelés brancos para serem submetidos à digestão ácida. A digestão será feita com ácido nítrico, HNO_3 ; e com ácido clorídrico, HCl . A relação vai ser de 1:3, ou seja, 6 ml de HNO_3 para 18 ml de HCl , a 200 °C.

A quantidade especificada de cada ácido é colocada em cada um dos 5 copos da Figura 11, deixando a reação decorrer durante 1 hora e 30 minutos. Serão feitos 3 ataques, ou seja, após cada hora e meia será colocado de novo ácido nítrico e ácido clorídrico. Repete-se esta operação três vezes, totalizando em 4 horas e 30 minutos de reação.

Após o terceiro e último ataque, foram adicionados 4 ml de HCl a cada um os copos. É necessário agora transferir o material dissolvido e separá-lo dos resíduos. Para isso, com o auxílio de uma pinça, retirou-se o copo da areia, agitou-se um pouco o líquido no interior e transferiu-se cuidadosamente para um balão volumétrico de 50 ml tendo cuidado para parar de verter quando a cor do líquido passar de laranja para um verde acinzentado (o material verde acinzentado é o resíduo). O restante volume do balão volumétrico foi preenchido com água destilada.

O resíduo foi colocado numa placa de Petri. Colocou-se um pouco de água destilada no copo para facilitar a transferência do resíduo para a placa. Fez-se isto para cada um dos 5 copos, resultando nas amostras apresentadas na Figura 12.

Posteriormente será feita a filtragem do licor e do resíduo, do material presente nos balões volumétricos, para depois se proceder à absorção atómica. Ainda será decidido o que será feito ao resíduo, pode possivelmente ser descartado.

12 Novembro 2024

Hoje realizou-se a filtração do material proveniente da digestão ácida realizada no dia 8 Novembro 2024. Para isso utilizou-se um Kitsato¹¹, um filtro de membrana e o porta-filtro (não me recordo no nome). Este sistema foi conectado a uma bomba para se realizar a filtração em vácuo.

Foram colocadas as amostras da Figura 12, cuidadosamente, no sistema de filtração, agitando o balão volumétrico para que o resíduo que estava depositado no fundo e o líquido se misturassem.

Foram realizadas duas filtrações para cada amostra.

O resíduo sólido foi colocado numa placa de Petri e embrulhado em Parafilm. A *aqua regia* foi armazenada para análise posterior.



Figura 10: Amostra após a mufla.



Figura 11: Amostra a ser atacada com *aqua regia*.



Figura 12: Amostra após a digestão.

¹¹ O balão kitsato é um tipo de vidraria de laboratório. Normalmente usado com um filtro de Büchner em filtrações em vácuo.

FORA DO LABORATÓRIO decidiu-se fazer um estudo prévio dos conceitos teóricos relativos à absorção atómica, para que, na altura de efetuar a análise, os conhecimentos básicos estejam consolidados e que se perceba o funcionamento do equipamento.

Espetroscopia

Antes de falarmos sobre absorção atómica, devemos ter em consideração o conceito de espetroscopia. A espetroscopia é a interação entre radiação¹² e matéria. Isto acontece, quando os eletrões absorvem uma quantidade discreta de energia que os faz transitar, ou excitar, para órbitas atómicas de maior energia. A energia que é absorvida pelos eletrões é sempre igual à diferença de energia entre as órbitas de transição.

É importante ter em consideração que órbitas de diferentes elementos têm níveis de energia diferentes. Isto faz com que a quantidade de energia que é absorvida pelos eletrões seja também diferente para diferentes elementos. Quando os eletrões excitados voltam para a sua órbita original, vão emitir a mesma quantidade de energia que foi previamente absorvida, sob a forma de radiação eletromagnética¹³.

Sendo assim, como a quantidade de energia **absorvida** varia para diferentes elementos, a quantidade de energia **emitida** também varia para diferentes elementos.

Espetroscopia de absorção Atómica

A espetroscopia de absorção atómica¹⁴, ou apenas absorção atómica, é uma técnica quantitativa que analisa a concentração de iões metálicos numa amostra, pelo uso de espetroscopia.

Os eletrões nos iões e átomos metálicos podem absorver REM para transitarem para órbitas de maior energia, como demonstrado na Figura 13. A absorção atómica baseia-se no facto de que a quantidade de iões metálicos determina a quantidade de energia que é absorvida. Mais iões metálicos existentes, maior a absorção de energia.

A absorção atómica é uma técnica extremamente sensível, pois é capaz de determinar e medir a presença de espécies metálicas através da quantidade de REM absorvida, mesmo em amostras com uma quantidade mínima de metal.

A relação entre a quantidade de iões metálicos ou de átomos presentes numa amostra e a quantidade de radiação que é absorvida é dada pela Lei de Beer-Lambert¹⁵, que diz que a quantidade de REM absorvida é **diretamente proporcional** à concentração de iões metálicos ou átomos. Ou seja, se a concentração de iões metálicos

¹² O termo radiação, em física, apenas significa a propagação de energia de um ponto a outro. Por vezes este termo é usado comumente com outra conotação.

¹³ Radiação eletromagnética, ou REM, pode ser classificada de acordo com a sua frequência, a partir da qual diferentes comprimentos de onda estão associados, nas seguintes faixas: ondas de rádio, micro-ondas, radiação terahertz, radiação infravermelha, luz visível, radiação ultravioleta, raios X e radiação gama.

¹⁴ Ou AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*.

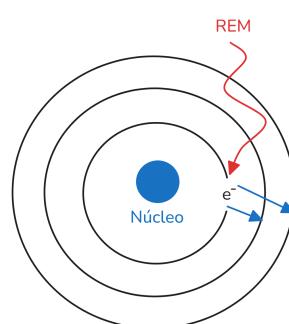


Figura 13: Transição de eletrões para diferentes níveis de energia.

¹⁵ A Lei de Beer-Lambert, também conhecida como Lei de Beer ou Lei de Beer-Lambert-Bouguer é uma relação empírica que, na ótica, relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por ela.

ou átomos for baixa a absorção de energia também será baixa; se a concentração for alta a absorção de energia também será alta. Assim, muito resumidamente, ao medir a quantidade de REM que é absorvida é possível calcular a concentração de um metal em específico.

13 Novembro 2024

Hoje efetuou-se a absorção atómica. O equipamento utilizado foi o da Figura 14.

É necessário fazer uma preparação prévia do equipamento para se realizar a análise, cerca de uma ou duas horas deve ser suficiente. Os procedimentos necessários para o funcionamento correto do equipamento são bastante extensos e portanto não serão aqui abordados, no entanto deixa-se aqui [o manual de funcionamento](#). Também existe um guia de manuseamento, bastante detalhado, disponível no laboratório.

Foi realizada uma curva de calibração, com soluções padrão de diferentes concentrações em Au, desde 2 ppm a 10 ppm. A curva está apresentada na Figura 15.

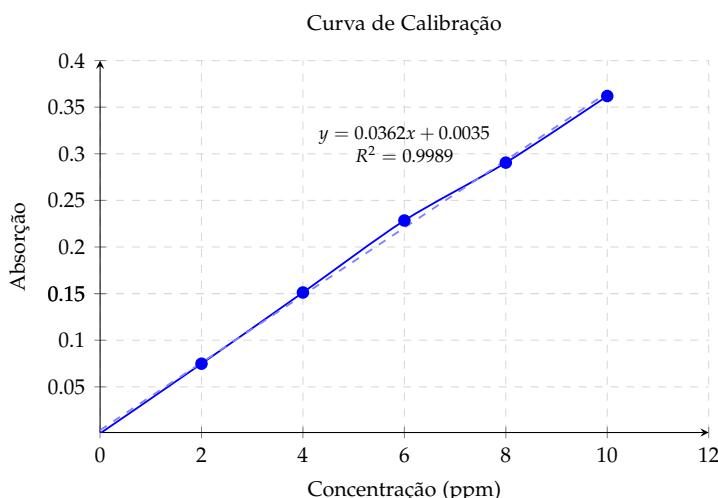


Figura 14: Equipamento para AAS (Analytik Jena ZEEnit 700P Furnace Vision).

Figura 15: Curva de calibração - Absorção Atómica.

Inicialmente, foi realizada uma medição com água destilada, com o intuito de verificar a ausência de contaminantes residuais e garantir a estabilidade da linha de base do equipamento. De seguida, procedeu-se à análise da primeira amostra. Após cada medição, uma nova leitura foi realizada com água destilada, assegurando a limpeza do sistema de introdução e prevenindo interferências na análise subsequente. Esse processo foi repetido para cada uma das cinco amostras, intercalando medições com água entre as leituras de cada amostra.

No fim da análise das cinco amostras, obteve-se os valores de ab-

sorção de cada uma das amostras. Com esses valores, substituiu-se na reta da curva de calibração para se obter os valores de concentração em Au.

$$\text{Absorção} = 0,0362 \times \text{Concentração} + 0,0035$$

Dessa forma, obteve-se a Tabela 4 referente às concentrações em Au na fase líquida das cinco amostras.

Amostra	Absorção	Conc. (mg/L)
Dig. 1	0,08427	2,23
Dig. 2	0,06505	1,70
Dig. 3	0,07377	1,94
Dig. 4	0,06751	1,77
Dig. 5	0,08440	2,23

Tabela 4: Concentração em Au na fase líquida.

Com estes valores da concentração em Au na fase líquida, foi calculado, pela professora, o teor em Au da amostra (alimentação).

Amostra	Conc. (mg/L)	Qt. metal na sol. (mg)	Teor Au (mg/g)	Teor Au (%)	Teor Au (ppm)
Dig. 1	2,23	0,1115	0,01115	0,001115	11,15
Dig. 2	1,7	0,085	0,0085	0,00085	8,5
Dig. 3	1,94	0,097	0,0097	0,00097	9,7
Dig. 4	1,77	0,0885	0,00885	0,000885	8,85
Dig. 5	2,23	0,1115	0,01115	0,001115	11,15

Sendo que a média dos teores em Au é de **9,87 ppm**.

Parte II: Lixiviações

15 Novembro 2024

Hoje realizou-se a lixiviação com Tiosulfato do restante material da amostra A08.3, a mesma utilizada na digestão ácida - **8 Novembro 2024**.

A lixiviação será realizada com tiosulfato de sódio pentahidratado, sulfato de cobre pentahidratado e amónia a 25 %. As concentrações dos reagentes são as seguintes:

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ M}$;
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 0,01 \text{ M}$;
- $\text{NH}_3 = 2 \text{ M}$.

A lixiviação será feita com uma razão sólido/líquido de 1 para 2 (S/L = 1/2).

A lixiviação foi efetuada a temperatura ambiente, com uma agitação de 450 rpm, durante 8 horas. Foi utilizado um reator de borossilicato de 1 L.

As quantidades de reagentes utilizados foram as seguintes:

- $m_{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]} = 99.268 \text{ g}$
- $m_{[\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]} = 0,9987 \approx 1 \text{ g}$
- $V_{[\text{NH}_3]} = 15.138 \text{ mL}$

Num balão volumétrico de 250 mL foi colocado 15 mL de amónia a 25 %, com uma pipeta de 10 mL. O volume restante foi preenchido com água destilada, até perfazer os 250 mL do balão. Num gobelé, foi medida a massa de tiosulfato de sódio pentahidratado (99,34 g) e a massa de sulfato de cobre pentahidratado (1,01 g) que vão ser utilizados. De seguida, juntou-se os conteúdos do balão volumétrico (água + amónia a 25 %) ao gobelé com o tiosulfato de sódio pentahidratado e sulfato de cobre pentahidratado, agitou-se com uma vareta de vidro até estar bem dissolvido e homogeneizado.

Foi medida a massa de minério a ser lixiviada (200,00 g), da amostra A08.3. O minério foi colocado dentro do reator de borossilicato. Adicionou-se ao reator a solução com os reagentes dissolvidos e acrescentou-se 150 mL de água de forma a perfazer os 400 mL de fase líquida, respeitando a relação S/L.

Regulou-se o agitador e definiu-se uma velocidade de rotação de 450 rpm. Deixou-se a trabalhar durante cerca de 5 minutos. De seguida, parou-se o agitador, deixou-se decantar um pouco e mediu-se o pH (7,25) e o Eh (-86,0 mV - valor medido; 133 mV - valor convertido).



Figura 16: Reagentes utilizados na lixiviação.



Figura 17: Lixiviação a decorrer.

Uma vez registados os valores de pH e Eh, retomou-se o funcionamento do agitador.

Deixou-se a lixiviar durante 8 horas. No fim da lixiviação, mediu-se novamente o pH (6,15) e o Eh (-60,5 mV - valor medido; 159 mV - valor convertido).

De seguida, montou-se o sistema de filtragem, composto por um filtro de Büchner, um Kitasato, uma bomba de vácuo e um papel de filtro. Filtrou-se e mediu-se o volume do licor de lixiviação - 369 mL.

O resíduo sólido que foi filtrado foi lavado com 500 mL de água. Colocou-se o resíduo de novo no reator, adicionou-se 500 mL de água e ligou-se o agitador, deixando lavar durante 30 minutos.

Após os 30 minutos, filtrou-se novamente o material. Mediu-se o volume de solução de água de lavagem - 490 mL.

Tanto o licor de lixiviação como a água de lavagem, foram colocados em recipientes de vidro, identificados e armazenados - Figura 18.

O material, já lavado e filtrado (Figura 19), foi colocado numa estufa a secar durante o fim-de-semana. Após estar seco, mediu-se a massa - 192,61 g (já a descontar a massa do vidro de relógio e do papel de filtro). Reservou-se.

19 Novembro 2024

Hoje preparou-se o resíduo sólido da lixiviação para se realizar a digestão ácida. O resíduo sólido proveniente da lixiviação com tiossulfato de sódio pentahidratado, foi moído no moinho de anéis.

Foram retirados 50 g de material, com o divisor de amostras¹⁶ tendo sido colocado 10 g em cinco copos distintos¹⁷. Esses copos foram colocados na mufla e aquecidos até 700 °C e deixados a arrefecer durante a noite.

Os valores de pH e de Eh não são fidedignos. Os equipamentos de medição não estavam calibrados, portanto os valores medidos podem não ser os valores reais.



Figura 18: Licor de lixiviação e água de lavagem (Tiossulfato).



Figura 19: Resíduo sólido da lixiviação (Tiossulfato).

¹⁶ Ver Figura 6.

¹⁷ Ver procedimento do dia 7 Novembro 2024.

20 Novembro 2024

Hoje realizou-se a digestão ácida do resíduo de lixiviação com tiosulfato de sódio pentahidratado, dando seguimento ao dia 19 Novembro 2024.

Foi seguido o mesmo procedimento do dia 8 Novembro 2024.

Utilizou-se a mesma relação de ácido sulfúrico e ácido nítrico, 1:3. Ou seja, 6 mL de HNO₃ e 18 mL de HCl. Foram feitos 3 ataques, com 1 hora e 30 minutos entre cada um. Totalizando em 4 horas e 30 minutos de digestão.

No fim dos 3 ataques, juntou-se 4 mL de HCl a cada um dos copos e verteu-se para balões volumétricos de 50 ml, separando o resíduo sólido do líquido. O volume restante dos balões foi preenchido com água destilada. O resíduo sólido foi colocado numa placa de Petri e reservado.

Posteriormente, o conteúdo dos balões volumétricos será filtrado para ser analisado na absorção atómica.

Ver o procedimento em detalhe para mais informação.

22 Novembro 2024

Hoje realizou-se a lixiviação com Tioureia (CH₄N₂S) de um dos restantes sacos de ≈ 250 g da amostra A08. O saco selecionado, aleatoriamente, foi a sub-amostra A08.4.

Para a elaboração do procedimento desta lixiviação, foi tomado em consideração o artigo “An innovative thiourea gold leaching process”¹⁸. A partir deste artigo foram definidas as concentrações dos reagentes a usar e o procedimento a ser tomado para a lixiviação.

Nesse sentido, as concentrações utilizadas foram as seguintes:

- Tioureia, CH₄N₂S - 100 g/kg de minério;
- Sulfato de ferro (III) pentahidratado, Fe₂(SO₄)₃ · 5 H₂O - 0,5 g/kg de minério;
- Ácido sulfúrico, H₂SO₄ - o necessário para obter uma solução com pH = 1.

Foi decidido utilizar 100 g de minério da sub-amostra A08.4, para a lixiviação. A lixiviação será feita com uma razão sólido líquido de 1 para 5 (S/L = 1/5).

A lixiviação foi efetuada a temperatura ambiente, com uma agitação de 350 rpm, durante 6 horas. Foi utilizado um reator de borossilicato de 500 mL.

¹⁸ S Ubaldini, P Fornari, R Massidda, and C Abbruzzese. An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48(1):113–124, 1998

Foi realizado o cálculo da quantidade de reagentes necessários, para as concentrações estipuladas. Para o caso do sulfato de ferro (III), como a concentração utilizada no artigo era muito baixa, utilizou-se sulfato de ferro (III) pentahidratado. Portanto, ajustou-se os cálculos tendo em consideração esta alteração.

A quantidade de reagentes utilizada foi a seguinte:

- $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ - 10 g;
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ - 0,0612 g;
- H_2SO_4 - 1,85 mL.

No reator de borossilicato, foi adicionado 500 mL de água destilada e 10 g de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Dissolveu-se a tioureia com auxílio do agitador mecânico e ajustou-se o pH, adicionando 1,85 mL de H_2SO_4 , o que resultou num pH = 1,3. Após acidificar a solução, adicionou-se $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e o minério no reator, regulando o agitador para 350 rpm e dando início à lixiviação às 10h18.

Foi-se verificando o pH ao longo da lixiviação para garantir que a solução se encontrava com um pH = 1, adicionando H_2SO_4 conforme necessário.

Adicionou-se, durante as 6 horas de lixiviação, 1,465 mL de H_2SO_4 . No total adicionou-se 3,315 mL de H_2SO_4 , sendo que 1,85 mL foi adicionado antes da lixiviação, sem o minério na solução e 1,465 mL foi adicionado durante a lixiviação, com o minério na solução.

Foi preparada uma solução de lavagem com água destilada acidificada (pH = 1). A relação S/L para a lavagem foi de 1/2,5. Portanto, para 100 g de minério utilizou-se 250 mL de água destilada acidificada. Para acidificar 250 mL de água destilada, adicionou-se 1 mL de H_2SO_4 resultando num pH = 1,046.

Uma vez terminada a lixiviação, filtrou-se o material com um sistema de filtração composto por um filtro Büchner, um balão Kitasato, um papel de filtro e uma bomba de vácuo. Filtrou-se a solução, mediu-se o volume de licor filtrado (473 mL) e mediu-se o pH do licor (1,195).

Colocou-se o sólido filtrado novamente no reator de borossilicato, adicionou-se os 250 mL de água destilada acidificada e deixou-se a lavar durante 30 minutos com o agitador mecânico a 350 rpm. Uma vez terminada a lavagem, filtrou-se novamente com o mesmo sistema de filtragem. Mediu-se o volume da água de lavagem (250 mL) e mediu-se o pH (1,118).

Tanto o licor de lixiviação como a água de lavagem, foram colocados em recipientes de vidro, identificados e armazenados - Figura 21.

O ácido sulfúrico foi adicionado, pouco a pouco, no reator em agitação com apenas tioureia dissolvida. Foi-se medindo o pH à medida que se ia adicionando H_2SO_4 até que a solução se apresentou com pH de 1,3.



Figura 20: Lixiviação com tioureia a decorrer.



Figura 21: Licor de lixiviação e água de lavagem (Tioureia).

O sólido filtrado foi colocado numa placa de Petri e deixado a secar na estufa a 60 °C durante 8 horas. O resíduo sólido ficou dentro da estufa (desligada), durante o fim de semana. O papel de filtro utilizado nas duas filtragens, pesavam 2,40 g e 2,33 g.

Após estar seco, mediu-se a massa - *inserir massa* (já a descontar a massa do vidro de relógio e do papel de filtro) . Reservou-se.

Não esquecer de remover estes valores quando se for medir a massa do resíduo sólido seco.

