



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CRISTINA DE SOUZA PEREIRA

ESTUDO DA SORÇÃO DE OURO EM ESPUMA DE
POLIURETANO DE MEIO ÁCIDO CLORÍDRICO VISANDO
APLICAÇÕES ANALÍTICAS

Rio de Janeiro

2014

CRISTINA DE SOUZA PEREIRA

**ESTUDO DA SORÇÃO DE OURO EM ESPUMA DE POLIURETANO
DE MEIO ÁCIDO CLORÍDRICO VISANDO APLICAÇÕES ANALÍTICAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Cássia Curan Turci e Dr^a. Elizabeth de Magalhães
Massena Ferreira

Rio de Janeiro

2014

P436

Pereira, Cristina de Souza

Estudo da sorção de ouro em espuma de poliuretano de meio ácido clorídrico visando aplicações analíticas / Cristina de Souza Pereira - Rio de Janeiro : UFRJ/IQ, 2014.

116f.:il.

Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadores: Cássia Curan Turci e Elizabeth de Magalhães Massena Ferreira.

1. Química Analítica. 2. Espuma de Poliuretano. 3. Ouro. 4. Extração em Fase Sólida. 5. Pré-concentração. 6. EDXRF. I. Turci, Cássia Curan. (Orient.). II. Ferreira, Elizabeth de Magalhães Massena. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD:543

Cristina de Souza Pereira

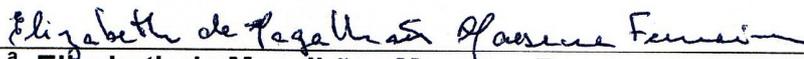
ESTUDO DA SORÇÃO DE OURO EM
ESPUMA DE POLIURETANO DE
MEIO ÁCIDO CLORÍDRICO VISANDO
APLICAÇÕES ANALÍTICAS

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro para obtenção do grau
de Doutora em Ciências (Química).

Aprovada em 25 de novembro de 2014.



Prof.^a. Dr.^a. Cássia Curan Turci (IQ/UFRJ)



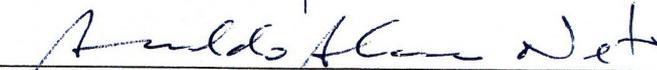
Dr.^a. Elizabeth de Magalhães Massena Ferreira (SEQNR/IEN)



Prof. Dr. Roberto de Barros Faria (IQ/UFRJ)



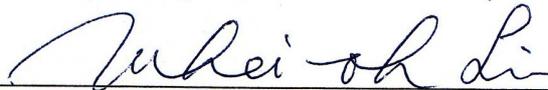
Prof.^a. Dr.^a. Viviane Gomes Teixeira (IQ/UFRJ)



Dr. Arnaldo Alcover Neto (COAM/CETEM)



Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa (FAT/UERJ)



Prof.^a. Dr.^a. Whei Oh Lin (UNIGRANRIO)

Aos meus pais, Juarez e Therezinha (in memoriam).

Aos meus filhos, Luiz Gustavo e Gabriel

Ao José Luiz, meu marido

Agradecimentos

A Deus, pelo seu imenso amor e presença constante em minha vida.

A minha família, em especial aos meus pais pelo incentivo e, principalmente, por acreditar em mim.

Ao meu marido, José Luiz, e aos meus filhos Luiz Gustavo e Gabriel pela compreensão, carinho e incentivo.

A minha orientadora, Prof. Dra. Cássia Curan Turci, agradeço pela atenção, amizade e confiança na realização deste trabalho.

A minha orientadora e amiga, Dra. Elizabeth de M. Massena Ferreira, o meu muito obrigado pela confiança, dedicação e sugestões ao longo do trabalho.

Ao amigo Dr. João Alfredo Medeiros, meu muito obrigado por sua valiosa contribuição para a minha formação profissional.

Ao Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, o meu muito obrigado pela disponibilização do material de referência de minério de ouro e pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos amigos José Luiz Mantovano, Claudio Vianna e Valdir Gante, o meu muito obrigado pelas análises por fluorescência de raios X.

Aos bibliotecários e colegas Maria Bernarda, Luana e Almir, o meu muito obrigado.

A COPPE/UFRJ, agradeço pela realização das análises por microscopia eletrônica de varredura.

A Leonice (IQ/UFRJ), agradeço pela realização das análises por espectroscopia no infravermelho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Pereira, Cristina de Souza. ESTUDO DA SORÇÃO DE OURO EM ESPUMA DE POLIURETANO DE MEIO ÁCIDO CLORÍDRICO VISANDO APLICAÇÕES ANALÍTICAS. Rio de Janeiro, 2014. Tese de Doutorado em Química - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Este trabalho apresenta um estudo sistemático da sorção de ouro (III) de meio de ácido clorídrico utilizando espuma de poliuretano (EPU) comercial à base de poliéter como extrator em fase sólida, visando à separação e/ ou pré-concentração de ouro (III) de amostras geológicas. Os principais parâmetros que controlam a sorção de ouro em EPU foram investigados por processo em batelada. A sorção do íon complexo tetracloroaurato (III), $[\text{AuCl}_4]^-$, em EPU é dependente da acidez e, provavelmente, ocorre por ambos os mecanismos de troca aniônica tipo base fraca e por associação iônica. Constatou-se também que o Au(III) sorvido na EPU é reduzido a ouro metálico após a extração. A cinética de sorção de Au(III) pela EPU é rápida, segue uma equação de pseudo-segunda ordem, e o sistema alcança o equilíbrio após um tempo de agitação de cerca de 2 min. A sorção quantitativa de ouro (III) foi obtida na faixa de concentração entre 10^{-2} a 1 mol L^{-1} de HCl, sendo o valor do coeficiente de distribuição para HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ igual a $(9,8 \pm 0,7) \times 10^3 \text{ L kg}^{-1}$. O sistema ajustou-se à isoterma de Langmuir e a capacidade de saturação (K_s) obtida foi de $(0,39 \pm 0,05) \text{ mol kg}^{-1}$. A influência da temperatura foi avaliada, indicando um processo exotérmico e espontâneo, caracterizado por sorção química, favorecido a baixas temperaturas. A reextração de ouro da EPU com solução de tiouréia $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol 10% apresentou cinética rápida, atingindo o equilíbrio com um tempo inferior a 15 s e rendimento de cerca de 97%. Foi observado que os cátions Al, Cu(II), Fe(III), Mn(II) e Ni, comuns às matrizes de minérios de ouro, não são extraídos e não interferem na sorção de ouro. Foi desenvolvida uma metodologia analítica inédita para pré-concentração e determinação direta de ouro em EPU por fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF). A curva analítica, obtida através da medida da intensidade do sinal da linha $L\alpha$ do Au na EPU, é linear no intervalo de massa de 0 a 25 μg . A sensibilidade de calibração foi $0,0860 \text{ CPS } \mu\text{g}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação encontrados para Au foram 1,36 e 4,53 $\mu\text{g g}^{-1}$ de amostra, respectivamente. O método foi aplicado com sucesso na determinação de ouro em materiais de referência. Os resultados apresentaram

boa concordância com os valores certificados de ouro para um nível de confiança de 95%.

Palavras-chave: espuma de poliuretano, ouro, extração em fase sólida, pré-concentração, EDXRF.

Abstract

Pereira, Cristina de Souza. **Study of the gold sorption from hydrochloric acid medium by polyurethane foam aiming analytical applications.** Rio de Janeiro, 2014. Doctor Thesis - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

This work shows a systematic study on gold (III) sorption from hydrochloric acid medium, using a commercial polyether-based polyurethane foam (PUF) as a solid phase extractor in order to separate and/ or preconcentrate gold from geological samples. The main parameters that control the gold sorption on PUF were investigated by batch process. The sorption of the tetrachloroaurate (III) complex ion, $[\text{AuCl}_4]^-$, by PUF is dependent on acidity and it probably occurs by both, weak anion exchange and ion-association, mechanisms. It was also noted that the gold (III) sorbed onto PUF is reduced to metallic gold after extraction. The sorption kinetics of Au(III) by PUF is rapid, it follows a second-order rate equation and the equilibrium is attained by the system within a 2 min. shaking time. The quantitative sorption of Au(III) was achieved for the HCl concentration range varying from 10^{-2} to 1 mol L^{-1} , being the distribution coefficient value equals $(9.8 \pm 0.7) \times 10^3 \text{ L kg}^{-1}$ for 0.3 mol L^{-1} HCl. A Langmuir isotherm was successfully fitted and the saturation capacity (K_s) obtained was of $(0.39 \pm 0.05) \text{ mol kg}^{-1}$. The temperature effect was evaluated and indicates a spontaneous and exothermic chemisorption process favored at low temperatures. The gold reextraction from PUF, using a 0.1 mol L^{-1} thiourea in a 10 % ethanol solution, has shown a rapid kinetic, reaching the equilibrium at a time lesser than 15 s with a recovery around 97%. It was observed that Al, Cu (II), Fe (III), Mn (II) e Ni cations, commonly found in gold ores, have no significant effect on the gold sorption. A new analytical methodology for preconcentration and direct determination of gold on PUF by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) was developed. The analytical curve, fitted by EDXRF measurement of gold $L\alpha$ intensity signal on PUF, was linear for the mass range of 0 to $25 \mu\text{g}$. The calibration sensitivity was $0.0860 \text{ CPS } \mu\text{g}^{-1}$. The detection and quantification limits for Au were 1.36 and $4.53 \mu\text{g g}^{-1}$ of sample, respectively. The method was successfully applied to determine gold in ore reference materials. The results are in good agreement with the certified gold values at a 95 % confidence level.

Keywords: Polyurethane foam, gold, solid-phase extraction, preconcentration, EDXRF.

Sumário

1. Introdução	16
2. Revisão da literatura	21
2.1 O elemento químico ouro	21
2.1.1 Introdução.....	21
2.1.2 Ocorrência de ouro na natureza.....	22
2.1.3 Propriedades físico-químicas do ouro.....	25
2.1.4 Processos industriais de produção.....	30
2.1.5 Aplicações e consumo mundial.....	32
2.1.6 Química analítica do ouro.....	33
2.1.6.1 Métodos de separação.....	33
2.1.6.2 Métodos de determinação.....	41
2.2 Espumas de poliuretano e a química de separação	46
2.2.1 Definição, estrutura e síntese.....	46
2.2.2 Propriedades físico-químicas das espumas de poliuretano.....	49
2.2.3 Mecanismos de sorção de Au em espuma de poliuretano.....	50
2.2.4 Aplicações analíticas das espumas de poliuretano para separação e determinação de ouro.....	56
2.2.5 Caracterização das espumas de poliuretano flexíveis comerciais do tipo poliéter para aplicação analítica.....	59
3. Características físico-químicas de sorção do sistema Au-HCl/EPU	64
3.1 Introdução.....	64
3.2 Metodologia.....	67
3.2.1 Equipamentos.....	67
3.2.2 Reagentes.....	68
3.2.3 Procedimento geral.....	69
3.2.3.1 Processo de sorção de Au(III) em EPU.....	69
3.2.3.2 Digestão das amostras com água-régia.....	69
3.2.4 Técnicas Analíticas Instrumentais.....	72
3.2.4.1 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF).....	72

3.2.4.2 Espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS).....	73
3.2.4.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	74
3.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74
3.2.4.5 Difração de raios X (DRX).....	75
3.3 Resultados e Discussão.....	76
3.3.1 Caracterização da espuma de poliuretano da marca Scotch Brite™ da 3M....	77
3.3.1.1 Análise da EPU por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	77
3.3.1.2 Análise da EPU por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após a sorção de ouro.....	79
3.3.1.3 Identificação da fase cristalina formada na superfície da EPU após processo de sorção por difração de raios X.....	82
3.3.2 Características físico-químicas de sorção do sistema Au-HCl/EPU.....	85
3.3.2.1 Efeito da massa de EPU no sistema de sorção.....	85
3.3.2.2 Efeito da acidez na sorção de ouro.....	86
3.3.2.3 Cinética de sorção.....	88
3.3.2.4 Efeito da variação de temperatura no sistema de sorção.....	92
3.3.2.5 Recuperação de ouro da espuma de poliuretano.....	94
3.3.2.6 Cinética de reextração de ouro da espuma de poliuretano.....	97
3.3.2.7 Isoterma de adsorção – Efeito da Concentração de ouro.....	98
3.3.2.8 Estudo dos interferentes na sorção de ouro(III) pela EPU.....	101
3.3.2.9 Características analíticas da metodologia proposta.....	102
3.3.2.10 Aplicação do sistema Au-HCl-EPU-EDXRF na determinação de ouro em amostras de minérios.....	103
4. Conclusões e Sugestões.....	105
4.1 Conclusões.....	105
4.2 Sugestões.....	108
Referências.....	109

Lista de figuras

Figura 1- Fotos ilustrativas da ocorrência de ouro em veio na mina de Palito- PA, na forma de pepita e o mineral silvanita.....	22
Figura 2- Distribuição da reserva (medida + indicada) brasileira de ouro primário contido por unidade de federação.....	23
Figura 3- Fluxograma simplificado de beneficiamento de ouro.....	31
Figura 4- Estrutura de uma membrana de poliuretano típica com células abertas...46	
Figura 5- Estrutura helicoidal das EPU's a base de poliéter.....	52
Figura 6- Fluxograma do procedimento geral utilizado nos experimentos para caracterização do sistema de sorção Au-HCl/EPU.....	70
Figura 7- Fluxograma do procedimento utilizado para a determinação de Au em material de referência.....	71
Figura 8- Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão por energia, Shimadzu, modelo EDX-800HS (a) e suporte de amostras(b).....	73
Figura 9- Espectro de infravermelho da EPU em pastilha de KBr: EPU (EPU), EPU lixiviada com HCl 0,3 mol L ⁻¹ (EPU/ H ⁺) e EPU carregada com 25 mg Au/g EPU (EPU/Au).....	77
Figura 10- Micrografias de MEV das superfícies da espumas de poliuretano obtidas por emissão de elétrons retroespalhados.....	80
Figura 11- Análise por EDXRF da fase cristalina apresentada na superfície da EPU após processo de sorção.....	81
Figura 12- Difratoograma de raios X da EPU carregada com ouro (25 mg g ⁻¹) obtido em um período de 24 horas (a-24), 9 meses (a-9) e 13 meses (b-13) após o processo de extração.....	83

Lista de figuras (cont.)

Figura 13- Fotografia da pastilha carregada com Au 25 mg g ⁻¹ tirada 13 meses após o processo de sorção de Au, na qual Au metálico pode ser identificado a olho nu...	84
Figura 14- Fotografia da pastilha carregada com Au contra o feixe incidente de raios X.....	85
Figura 15- Influência da acidez na sorção de ouro.....	86
Figura 16- Efeito do tempo de agitação no sistema de sorção Au-HCl/EPU.....	89
Figura 17- Aplicação do modelo cinético pseudo-segunda ordem ao sistema de sorção Au-HCl/EPU.....	90
Figura 18- Aplicação do modelo de cinético de difusão intraparticular ao sistema de sorção Au-HCl/EPU.....	90
Figura 19- Efeito da variação de temperatura no sistema de sorção Au-HCl/EPU.....	92
Figura 20- Isoterma de Langmuir para a sorção do íon complexo tetracloroaurato na EPU.....	99
Figura 21- Isoterma de Freundlich para a sorção do íon complexo tetracloroaurato na EPU.....	100
Figura 22- Espectro de EDXRF do material de referência SN38.....	104
Figura 23- Espectros de EDXRF do branco e da amostra do material de referência SN38 após digestão e pré-concentração com EPU.....	104

Lista de tabelas

Tabela 1- Minerais de ouro.....	23
Tabela 2- Reserva e produção mundial.....	24
Tabela 3- Propriedades físico-químicas do ouro.....	26
Tabela 4- Potenciais padrão de redução (E^0) dos complexos de ouro mais estáveis.....	27
Tabela 5- Constantes de formação dos principais complexos de Au(I) e Au(III).....	29
Tabela 6- Coeficientes de distribuição do ouro e elementos comumente associados em resina aniônica Dowex-1 e AG 1-10X (resina tipo base-forte) em meio de HCl.....	38
Tabela 7- Coeficientes de distribuição do ouro e elementos comumente associados em resina catiônica AG 50W-X8 (tipo ácido-forte) em meio de HCl.....	40
Tabela 8- Comparação entre as capacidades máximas de sorção dos vários sorventes para ouro.....	58
Tabela 9- Espumas avaliadas e os respectivos fabricantes.....	59
Tabela 10- Especificação e dados experimentais obtidos para diferentes tipos de EPU flexível do tipo poliéter da 3M.....	61
Tabela 11- Condições de operação no EDXRF.....	72
Tabela 12- Características analíticas da determinação de ouro em meio de HCl 0,3 mol L ⁻¹ por FAAS.....	74
Tabela 13- Principais bandas identificadas nos espectros de FTIR da EPU, EPU/H ⁺ e EPU/Au.....	78

Lista de tabelas (cont.)

- Tabela 14-** Comparação entre as constantes de velocidade, q_e calculada e coeficiente de correlação linear associados aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens e difusão intraparticular.....91
- Tabela 15-** Parâmetros termodinâmicos da sorção do íon complexo tetracloroaurato em espuma de poliuretano.....93
- Tabela 16-** Rendimento de recuperação de ouro da EPU utilizando-se reagentes diversos.....95
- Tabela 17-** Avaliação do comportamento do sistema Au-HCl/EPU na presença de cátions com uma razão entre a massa de cátion/Au igual a 10.....101
- Tabela 18-** Características analíticas da determinação de ouro em meio de HCl 0,3 mol L⁻¹ por EDXRF.....102
- Tabela 19-** Determinação de ouro através do sistema HCl-EPU-EDXRF em materiais de referência.....103

Lista de abreviaturas e siglas

D – Coeficiente de distribuição

DCP-OES - Espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma de corrente contínua

DMF - Dimetilformamida

DRX - Difração de raios X

EDXRF - Fluorescência de raios X por energia dispersiva

EGP - Elementos do grupo da platina

EO - Óxido de etileno

EPU - Espuma de poliuretano

FAAS - Espectroscopia de absorção atômica em chama

FRX - Fluorescência de raios X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GFAAS - Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite

ICP-MS - Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado

ICP-OES - Espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado

IE-EPU - Espuma de poliuretano com resina aniônica forte ancorada

MCC - Mecanismo de cátion quelação

MDI – Difenil metano diisocianato

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

pH - $-\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$

pKa - $-\log$ da constante de dissociação ácida (K_a)

PO - Óxido de propileno

SPE - Extração em fase sólida

TDI - Tolueno diisocianato

TMK - Tioacetona de Michler (4,4-bis (dimetilamino)- tiobenzofenona).

TXRF - Fluorescência de raios X de reflectância total

WDXRF - Fluorescência de raios X por comprimento de onda dispersivo

1 INTRODUÇÃO

O elemento químico ouro (Au) é, entre os metais preciosos¹, um dos mais importantes devido a sua ampla aplicação na indústria joalheira e de eletrônicos, nas artes e, principalmente, na economia mundial, como investimento e reserva de valor acumulada pelos bancos centrais.

Entretanto, encontra-se amplamente distribuído em quantidades muito pequenas na crosta terrestre com uma abundância relativa de $0,005 \text{ g t}^{-1}$, sendo comparativamente menor que a maioria dos metais como, por exemplo, a prata ($0,07 \text{ g t}^{-1}$) e o cobre (50 g t^{-1}). A baixa concentração de ouro em rochas primárias torna necessário um fator de enriquecimento de 3.000 ou 4.000 durante a formação do minério para atingir concentrações comerciais (MARSDEN e HOUSE, 2006).

Os teores de Au nos minérios brasileiros variam de 0,5 a 12 g Au/t (TRINDADE e BARBOSA FILHO, 2002). Conseqüentemente, estes baixos teores dificultam sua determinação em amostras geológicas por técnicas analíticas instrumentais convencionais devido aos limites de detecção destas técnicas encontrarem-se, geralmente, acima da concentração de Au e, também, devido à elevada concentração dos elementos da matriz da amostra que pode conter Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Fe^{3+} , íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Portanto, a separação e pré-concentração de Au através das técnicas de *fire assay*², co-precipitação, extração líquido-líquido ou extração em fase sólida (SPE) são necessárias para aumentar a sensibilidade e a seletividade de técnicas analíticas instrumentais, tais como: espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS) ou em forno de grafite (GFAAS), espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrometria de massa (ICP-MS) e a espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).

Entre as diferentes técnicas de separação e pré-concentração a mais vantajosa em relação às demais é a SPE, pois permite a redução no uso de solventes orgânicos, proporciona alto fator de enriquecimento e pode ser associada

¹ Define-se como metais preciosos, os elementos do grupo da platina (Pt, Pd, Rd, Ir, Ru e Os), Au e Ag.

² Fire assay é uma técnica empregada na separação e/ou pré-concentração, principalmente, de Au, Ag, Pt e Pd, na qual o metal nobre é coletado em Pb, Sn ou Cu após processo de fusão.

a diferentes técnicas instrumentais através da medida em fluxo contínuo ou medida direta em fase sólida.

Atualmente, as resinas de troca iônica ou carvão ativado são os adsorventes empregados pelas indústrias de extração de Au na recuperação de soluções diluídas de cianeto. O uso de resinas de troca iônica para a pré-concentração e recuperação de Au de soluções diluídas de cianeto teve início no final de 1940. Entretanto, por volta de 1979, a aplicação de resina, à exceção da antiga URSS, foi superada pelo uso generalizado do sistema de adsorção em carvão ativado, sendo, ainda hoje, o principal processo empregado mundialmente pelas indústrias de mineração de Au. As principais desvantagens na utilização de resinas de troca iônica na recuperação de Au de soluções de cianeto são: *i*) a baixa seletividade, pois além do Au, também são co-adsorvidos Ag(I), Ni(II), Co(II), Co(III), Cu(I), Zn(II), Fe(II) e Fe(III); *ii*) a degradação física e química decorrente das sucessivas exposições a soluções ácidas e alcalinas durante os processos de extração e regeneração, o que limita a reutilização da resina, e *iii*) a dificuldade de eluição do Au devido aos elevados coeficientes de distribuição (MARSDEN e HOUSE, 2006).

Além destes adsorventes utilizados na indústria extrativa de Au vários outros, como a sílica gel modificada, resinas quelantes, espuma de poliuretano (EPU), argila natural modificada, quitosana funcionalizada, carvão ativado funcionalizado, nanotubos de carbono e nanopartículas de ferro encapsuladas com carbono têm sido reportados na literatura visando à separação e pré-concentração de Au de amostras ambientais e geológicas (PYRZYNSKA, 2012).

A espuma de poliuretano tem se mostrado um sorvente excelente para a separação, extração e/ou pré-concentração de espécies orgânicas e inorgânicas de soluções aquosas, sendo, portanto, adequada tanto para fins analíticos bem como industriais. Sua estrutura celular, constituída por membranas abertas com geometria quase esférica, permite rápida cinética de sorção, tanto em processos em batelada como em coluna, permitindo que altas taxas de fluxos possam ser utilizadas, sem comprometimento significativo da eficiência (JESUS, 1999; LEMOS et al., 2007).

O primeiro trabalho descrevendo a sorção e a recuperação de várias espécies inorgânicas e orgânicas de meio aquoso e não aquoso utilizando EPU foi publicado em 1970 (BOWEN, 1970). Após, vários outros trabalhos foram publicados envolvendo o uso de EPU na separação e pré-concentração de metais a nível de traços em soluções aquosas. Em 1985, foi publicado o 1º livro contendo uma

coletânea de todos os trabalhos publicados entre 1970-1985 envolvendo o uso de EPU tipo poliéter e poliéster na química de separação (BRAUN et al., 1985).

No Brasil, os primeiros estudos envolvendo o uso da EPU na extração e pré-concentração de metais foram iniciados nos laboratórios da Divisão de Química Nuclear do Instituto de Engenharia Nuclear/CNEN por volta de 1990. A extração e pré-concentração pela EPU de Ga, U, Th, Hg, entre outros elementos, foi avaliada. Carvalho (1993) estudou o emprego da EPU na extração e pré-concentração de Ga de solução de HCl 6 mol L⁻¹, seguido de sua determinação direta em fase sólida por espectrometria de fluorescência de raios X de comprimento de onda dispersivo (*WDXRF*). O procedimento foi aplicado com sucesso na determinação de Ga em amostras de bauxita, ligas de alumínio e rejeito da indústria de Al. Este processo de extração também foi empregado na recuperação de Ga de resíduos industriais em escala preparativa com uma eficiência de 98%. A técnica de pré-concentração e determinação direta em EPU por *WDXRF* foi empregada para determinar urânio em águas naturais (µg L⁻¹), após extração do par iônico urânio(VI)-salicilato (CARVALHO et al., 1998). EPU impregnada com EHPA (ácido 2-etil hexil fosfônico) foi utilizada na extração e pré-concentração de Th de meio de HCl (CARVALHO et al., 2002). Ferreira (2003) avaliou o sistema de sorção In-I-EPU visando a separação e/ou pré-concentração de In de diferentes matrizes de amostra. In foi reextraído com solução de HCl 1 mol L⁻¹ em etanol 50% e determinado por ICP-OES. Uma metodologia para a separação e determinação de micro-quantidades de Hg em amostras de concentrado de Cu por *WDXRF* foi desenvolvida após separação e pré-concentração de Hg em meio de iodeto usando EPU (FERREIRA, 2004).

Segundo a literatura, a sorção ouro em espuma de poliuretano do tipo éter tem sido estudada nos meios de KCN/pH 4,5 para Au(I) (FARAG et al., 2007), KSCN/HCl para Au(III) (MOAWED et al., 2007; MOAWED, 2008), HCl, HBr, HI ou tampão ácido acético/acetato pH 3-4 para Au(III) (BOWEN, 1970; OLESCHUK; CHOW, 1996; BASHAMMAKH et al., 2009). Entretanto, nos estudos relativos ao sistema Au-HCl/EPU não foram avaliados os principais parâmetros que controlam o processo de sorção. Portanto, o presente trabalho tem por objetivo caracterizar o sistema de sorção Au-HCl/EPU para posterior aplicação do sistema associado a medida direta de Au(III) na EPU por EDXRF, desenvolvendo, deste maneira, uma metodologia com limite de quantificação inferior aos teores de ouro encontrados nos minérios brasileiros.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Estudar o uso de espumas de poliuretano para a sorção de ouro em meio de HCl, visando aplicações analíticas.

Objetivos Específicos

- i-* Selecionar espuma de poliuretano de fabricação nacional visando sua utilização como material adequado para a sorção de Au;
- ii-* Caracterizar o comportamento físico-químico de sorção de Au em meio de ácido clorídrico utilizando a EPU comercial selecionada, por processo em batelada;
- iii-* Estudar a pré-concentração e/ou separação de Au(III) com EPU em meio de ácido clorídrico;
- iv-* Estudar a dessorção de Au da EPU em diferentes meios: água, cloreto de potássio, etanol, hidróxido de amônio, hidróxido de sódio, tiosulfato e tiouréia;
- v-* Estudar a interferência dos cátions Al(III), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II) e Ni(II) no sistema Au-HCl/EPU;
- vi-* Desenvolver metodologia analítica visando à determinação de Au em EPU por fluorescência de raios x de energia dispersiva;
- vii-* Aplicar a metodologia desenvolvida a material de referência certificado e amostras geológicas.

JUSTIFICATIVA

No Brasil, a maioria dos depósitos de Au conhecidos não tem suas reservas convenientemente avaliadas, a não ser aqueles que estão em fase de produção ou em posse de mineradoras. Por outro lado, o uso crescente de Au em aplicações industriais, tais como: sistemas de dispositivos elétricos, células a combustível, catalisadores, fármacos, etc vem aumentando, o que indiretamente aumenta a atividade de reciclagem de Au. Portanto, métodos de determinação de Au mais sensíveis e seletivos são necessários para atender a demanda de análise de

amostras de minérios, ligas de alta pureza, análise de efluentes industriais e de mineradoras e amostras biológicas.

A utilização de EPU tem se mostrado adequada para a separação e/ou pré-concentração de Au, com amplas possibilidades de aplicação analítica e industrial. Comparada ao carvão ativado, que, atualmente, é o adsorvente usado mundialmente nos processos de recuperação de ouro pelas indústrias de mineração, se apresenta como uma alternativa competitiva devido à sua alta seletividade, elevada capacidade de sorção, baixo custo e disponibilidade em larga escala no mercado mundial.

2 Revisão da literatura

2.1 O elemento químico ouro

2.1.1 Introdução

O ouro, em conjunto com os demais elementos do grupo 11 da tabela periódica, é conhecido como metal de cunhagem em função do seu principal uso no passado. Provavelmente, foi um dos primeiros metais conhecidos pelo homem, o que pode ser atribuído à sua ocorrência na forma elementar ou "nativa". Provavelmente foi usado como dinheiro primitivo bem antes da introdução das moedas de ouro no Egito, em torno de 3400 a.C. (GREENWOOD e EARNSHAW, 2006).

Desde os tempos remotos da história é utilizado como reserva de valor e também, ao longo dos tempos, para pagamento de moedas internacionais, sendo deste modo sinônimo de riqueza e poder. Consideráveis quantidades eram acumuladas pelos povos antigos, como por exemplo, os tesouros Incas e Astecas que despertaram o interesse espanhol no início do século XVII.

O ouro foi estabelecido como padrão monetário em 1816 pela Inglaterra, seguida por outros países europeus e os Estados Unidos, o que os levou a alcançar a conversibilidade interna e externa da moeda nacional em 1879. O Brasil, por sua vez, adotou o padrão ouro em 1833 quando foi editada a lei que definia o seu padrão monetário. O padrão ouro do século XIX é considerado o primeiro sistema monetário e financeiro organizado internacionalmente. Em 1944 deixa de ser usado como padrão monetário, substituído pelo dólar americano e em 1945, os EUA passam a ter a obrigação legal de manter o preço de US\$ 35,00 a onça troy de ouro (31,1035 g Au). Desta forma é mantida a dependência do ouro como moeda internacional que continuou sendo um meio último de saldar os déficits e superávits nas balanças de pagamento internacionais. O fim da conversibilidade em 1971 e a abolição pelo FMI do preço oficial em 1975 culminaram, definitivamente, na sua desmonetização. Entretanto, o ouro continuou e ainda hoje faz parte das reservas de liquidez internacionais de muitos países (MME, 2009).

2.1.2 Ocorrência de ouro na natureza

O ouro ocorre, predominantemente, na forma nativa com um teor de 85 a 95%, associado a prata como impureza principal, e algumas vezes, ao cobre e ferro. Quando o conteúdo de prata está entre 25 a 55%, o mineral é chamado de *electrum*. Devido à sua inércia à temperatura e pressão ambiente, existem poucas ocorrências naturais de compostos deste metal, abrangendo os compostos naturais de teluretos a maior parte destes minerais. Portanto, os minerais de ouro mais comuns são o ouro nativo, *electrum* e os teluretos. Deste último, os mais frequentes são a calaverita, a silvanita e a petzita. As ocorrências destes minerais, quase que invariavelmente, está associada ao quartzo ou pirita, ambos em veios e em depósitos de aluvião ou *placers* formados a partir da erosão de rochas auríferas. A figura 1 mostra a ocorrência de ouro em veios e como pepitas, menos comum, e o mineral silvanita. A tabela 1 apresenta o teor de ouro encontrado em alguns minerais e as suas respectivas densidades. Os maiores teores e, conseqüentemente maiores densidades, são observados para ouro nativo e *electrum*. Os elevados valores das densidades apresentados pelos minerais de ouro, comparados às densidades das gangas minerais mais comuns (quartzo e outros silicatos), na ordem de 2,7 a 3,5 g cm⁻³, permitem a separação efetiva destes minerais por concentração gravídica.

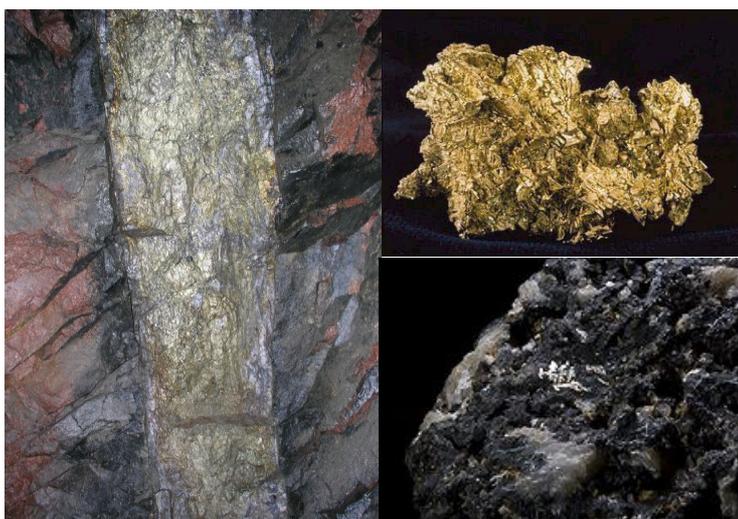


Figura 1: Fotos ilustrativas da ocorrência de ouro em veio na mina de Palito- PA (SERABI, 2012), na forma de pepita e o mineral silvanita (UFRGS, 2012).

Tabela 1: Minerais de ouro (MARSDEN e HOUSE, 2006).

Mineral	Fórmula	Teor de ouro (%)	Densidade g cm ⁻³
Ouro nativo	Au	>85	16,0-19,3
<i>Electrum</i>	Au,Ag	45 - 75	13,0-16,0
Calaverita	AuTe ₂	39,2 - 42,8	9,2
Silvanita	(Au,Ag) ₂ Te ₄	24,2 - 29,9	8,2
Krennerita	AuTe ₂	30,7 - 43,9	8,6
Petzita	Ag ₃ AuTe ₂	19,0 - 25,2	9,1
kostovita	CuAuTe ₄	25,2	-
Aurostibita	AuSb ₂	43,5 - 50,9	9,9
Maldonita	Au ₂ Bi	64,5 - 65,1	15,5
Muthmannita	(Ag,Au)Te ₂	-	-

Segundo dados do Sumário Mineral de 2013 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2013), as principais reservas de ouro estão localizadas na Austrália (7.400 t de Au contido) e África do Sul (6.000 t de Au contido), correspondendo, respectivamente, a 14,2% e 11,5% do total mundial, que é de 52.000 t (Tabela 2).

As reservas brasileiras de ouro (Medida + Indicada) foram avaliadas em 2.600 t (em 2012), correspondendo a 5% das reservas mundiais do minério, distribuídas nos estados do Pará (42,7%), Minas Gerais (28%), Mato Grosso (6,9%), Goiás (5%), Bahia (4,5%) e outros (12,9%), conforme dados apresentados na figura 2. Seus teores oscilam entre 0,5 e 12 g t⁻¹ Au (TRINDADE e BARBOSA FILHO, 2002).

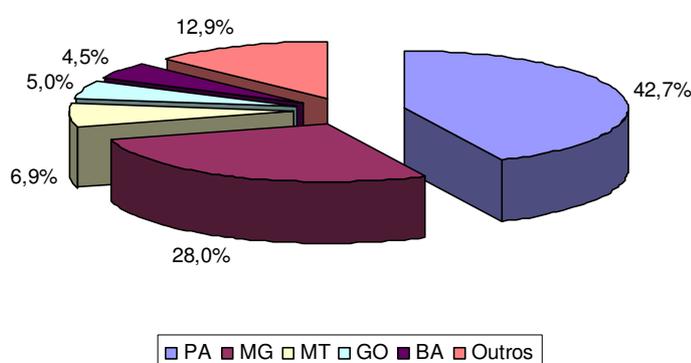
**Figura 2:** Distribuição da reserva (medida + indicada) brasileira de ouro primário contido por unidade de federação (IBRAM, 2012).

Tabela 2: Reserva e produção mundial (DNPM, 2013).

Países	Reservas (t)		Produção (t)	
	2012	2011	2012	%
Brasil	2.600	65	67	2,5
China	1.900	362	370	13,9
Austrália	7.400	258	250	9,4
Estados Unidos da América	3.000	234	230	8,6
África do Sul	6.000	181	170	6,4
Chile	3.900	45	45	1,7
México	1.400	84	87	3,3
Rússia	5.000	200	205	7,7
Peru	2.200	164	165	6,2
Canadá	920	97	102	3,8
Gana	1.600	80	89	3,3
Indonésia	3.000	96	95	3,6
Uzbequistão	1.700	91	90	3,4
Outros países	1.200	706	705	26,4
Total	52.000	2.663	670	100

2.1.3 Propriedades físico-químicas do ouro

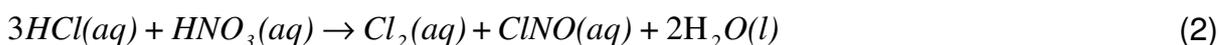
O ouro é um elemento químico representado pelo símbolo Au (do latim *aurum*), situado no grupo 11 (Cu, Ag e Au), período 6, bloco d, da tabela periódica. É um metal amarelo, macio e o mais dúctil e maleável entre os elementos.

Os elementos deste grupo têm um elétron s na camada eletrônica externa e camada d completa. O preenchimento da camada d é muito menos efetivo na blindagem da atração do núcleo pelo elétron s externo, o que faz com que a 1ª energia de ionização destes metais seja muito maior comparada, por exemplo, a dos respectivos metais alcalinos com configuração eletrônica p^6s^1 . Conseqüentemente, o esperado aumento do raio covalente ao longo dos períodos não ocorre e o ouro tem raios covalentes iguais ou levemente menores do que a prata em compostos similares. A resistência à oxidação é devida, principalmente, à forte ligação intermetálica e às altas energias de ionização (tabela 3). É o mais eletronegativo de todos os metais, apresentando uma eletronegatividade de 2,4, equivalente ao do selênio e próximo ao valor de 2,5 do enxofre e iodo. Suas principais propriedades físico-químicas estão relacionadas na tabela 3.

Ouro é quimicamente estável, enquanto os seus compostos são facilmente reduzidos. Não reage com oxigênio e enxofre, mas reage rapidamente com halogênios ou soluções com geração de cloreto na presença de agentes oxidantes fortes como, por exemplo, a água-régia (3:1 HCl/HNO₃), em que os íons NO₃⁻ atuam como oxidante e os íons Cl⁻ como complexante, reduzindo o potencial de redução do ouro, conforme a reação 1 descrita abaixo:



Segundo as evidências, as espécies ativas da água-régia são, provavelmente, o Cl₂ e o ClNO, geradas de acordo com a reação 2:



O ouro é também solubilizado em meio de cianeto na presença de ar ou peróxido de hidrogênio para formar [Au(CN)₂]⁻.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do ouro (KOLTHOFF e ELVING, 1966; LURIE, 1978; ASSIS, 1993; GREENWOOD e EARNSHAW, 2006; MARSDEN e HOUSE, 2006; LIDE, 2008; DNPM, 2009).

Configuração eletrônica		[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Energia de ionização, kJ mol ⁻¹	(1)	889,9
	(2)	1973,3
	(3)	2895
Temperatura de fusão, (°C)		1064
Temperatura de ebulição, (°C)		2808
Potencial de redução, (V)		
Au(I) → Au		1,68 - 1,83
Au (III) → Au		1,42 - 1,52
Au (III) → Au(I)		1,36
Raio Au (I), Å		1,37
Raio Au (III), Å		0,90
Raio atômico, Å		1,44
Estrutura cristalina		Cúbica de face centrada
Densidade, g cm ⁻³		19,3
Dureza, (Mohs)		2,5
Entalpia de fusão, kJ mol ⁻¹		12,8
Entalpia de vaporização, kJ mol ⁻¹		343 ± 11
Entalpia de atomização, kJ mol ⁻¹		379 ± 8
Calor específico, J g ⁻¹ K ⁻¹		0,129
Condutividade térmica, w/(cm K)		3,17
Resistividade elétrica, (20 °C)/(μΩ cm)		2,35
Isótopo estável		Au ¹⁹⁷

Compostos de ouro

O ouro ocorre nos estados de oxidação +1 e +3 na maioria de seus compostos. A tabela 4 apresenta os potenciais padrão de redução (E^0) para as semi-reações dos principais complexos de ouro. Verifica-se forte influência do ligante no potencial de redução do ouro.

Tabela 4: Potenciais padrão de redução (E^0) dos complexos de ouro mais estáveis (MARSDEN e HOUSE, 2006).

Semi-reações	Potencial Padrão, E^0 (V)
	AuI/Au
$Au(CN)_2^- + e \rightarrow Au + 2CN^-$	-0,65 - -0,57
$AuCl_2^- + e \rightarrow Au + 2Cl^-$	1,154
$AuBr_2^- + e \rightarrow Au + 2Br^-$	0,960
$AuI_2^- + e \rightarrow Au + 2I^-$	0,578
$AuI + e \rightarrow Au + I^-$	0,530
$Au(SCN)_2^- + e \rightarrow Au + 2SCN^-$	0,604 - 0,662
$Au(CS(NH_2)_2)_2^+ + e \rightarrow Au + 2Cs(NH_2)_2$	-0,38
	AuIII/Au
$AuCl_4^- + 3e \rightarrow Au + 4Cl^-$	0,994 - 1,002
$AuBr_4^- + 3e \rightarrow Au + 4Br^-$	0,854
$AuI_4^- + 3e \rightarrow Au + 4I^-$	0,560
$Au(SCN)_4^- + 3e \rightarrow Au + 4SCN^-$	0,636
	AuIII/AuI
$AuCl_4^- + 2e \rightarrow AuCl_2^- + 2Cl^-$	0,926
$AuBr_4^- + 2e \rightarrow AuBr_2^- + 2Br^-$	0,802
$AuI_4^- + 2e \rightarrow AuCl_2^- + 2Cl^-$	0,55
$Au(SCN)_4^- + 2e \rightarrow Au(SCN)_2^- + 2SCN^-$	0,604 - 0,623

Compostos contendo ouro em estado de oxidação (-1) e configuração eletrônica $d^{10}s^2$ são obtidos através da redução de Au^0 por elétrons solvatados em amônia líquida ($E^0 = 2,15$ V) (COTTON et al., 1999). Ouro (-1) reage com os metais alcalinos produzindo compostos binários MAu (M= Na, K, Rb, Cs), cujo caráter metálico diminui do Na para o Cs. O CsAu é um semicondutor com estrutura semelhante ao do CsCl e melhor representado como o composto iônico, Cs^+Au^- . É encontrado como óxido $(M^+)_3Au^-O_2^-$ (M= Rb, Cs), que também apresenta propriedades semicondutoras.

Os compostos de Au(I) são geralmente instáveis em água na ausência de excesso de ligante, pois sofrem desproporcionamento, conforme a reação 3:



$$K = 10^{10}$$

$$E^0 = 0,38 \text{ V (ASSIS, 1993)}$$

Au(I) forma complexos do tipo $[AuX_2]^-$, onde $X = Cl^-, Br^-, I^-, N_3^-, SCN^-, CN^-$, portanto, com número de coordenação 2 e uma estrutura linear. De acordo com as constantes de estabilidade mostradas na tabela 5 podemos observar que os ligantes doadores de elétrons, macios, tais como tiouréia e tiosulfato, preferem íons metálicos de baixa valência como Au(I) e, portanto, não formam complexos com Au(III).

Ouro forma inúmeros compostos do tipo *cluster*, coloridos, com ouro no estado de oxidação <1, e envolvendo ligação M-M. A redução de complexos do tipo R_3PAuX ($PR_3 =$ fosfina terciária) com borohidreto de sódio é geralmente empregada na síntese destes compostos, cujo produto contém vários átomos de ouro em um discreto arranjo poliédrico. A estrutura do *cluster* produzido depende do tipo do ligante X. Por exemplo, no caso de estruturas com haletos ou pseudohaletos, o produto principal será um composto do tipo *cluster*, com 11 átomos de ouro conforme $[Au_{11}(PR_3)_7X_3]$. Desta forma, dependendo da estrutura do complexo inicial é possível a obtenção de *clusters* amarelos, verdes ou vermelhos com 6, 9 ou 11 átomos de ouro, respectivamente.

Au(III) forma alguns compostos simples, dentre os quais, os haletos são os mais importantes. Apesar da baixa afinidade pelo oxigênio, forma óxido de ouro (Au_2O_3), obtido na forma hidratada a partir da adição de hidróxido alcalino a uma solução de $[AuCl_4]^-$. O precipitado amorfo marrom ($Au_2O_3 \times H_2O$) formado é desidratado a $140^\circ C$. $AuCl_3$ e $AuBr_3$ são preparados a partir dos elementos; no caso do $AuCl_3$ a preparação também se dá através da dissolução do metal em água-régia, removendo o excesso do ligante. Estes dois compostos apresentam estrutura dimérica plana (Au_2Cl_6) para satisfazer a preferência do número de coordenação 4. AuI_3 é obtido a partir do $AuBr_3$ e AuF_3 somente por fluoração à $300^\circ C$. Íons complexos $[AuCl_4]^-$ com estrutura quadrática plana são obtidos através da dissolução do metal em água-régia ou do composto Au_2Cl_6 em HCl concentrado, cuja evaporação produz cristais amarelos de $HAuCl_4 \times 4H_2O$, a partir do qual vários sais do íon $[AuCl_4]^-$ podem ser obtidos. Outros íons quadrático planos do tipo $[AuX_4]^-$ podem ser derivados nos quais $X = F, Br, I, CN, SCN, NH_3$ e NO_3 . Não há evidências de aqua íons simples, $[Au(H_2O)_4]^{3+}$, embora complexos mistos cloro-aqua e cloro-hidroxo $[AuCl_3OH]^-$ sejam formados pela hidrólise do $[AuCl_4]^-$ conforme a reação 4. A tabela 5 apresenta as constantes de estabilidade dos principais complexos de Au (I) e Au (III).



$$K = 10^{-6,07}$$

A redução de soluções do íon complexo $[\text{AuCl}_4]^-$ a ouro coloidal pode ser feita através da adição de SnCl_2 , hidrazina, ácido fórmico, ácido oxálico ou ácido ascórbico, entre outros. A cor do sol é determinada pelo tamanho da partícula, de 10-100 μm a faixa de cor varia de azul e roxo a vermelho e rosa pálido. Quando SnCl_2 é adicionado à solução de $[\text{AuCl}_4]^-$, ouro é reduzido a metal, enquanto Sn(II) é oxidado a Sn(IV) , o qual é concomitantemente hidrolisado a $\text{H}_2\text{Sn(OH)}_6$. Este composto evita a formação de partículas grandes e o sol de púrpura de Cassius é formado. O púrpura de Cassius é usado para colorir vidros e cerâmicas e pode ser usado para testes qualitativos e determinação fotométrica de pequenas quantidades de ouro (KOLTHOFF e ELVING, 1966).

O ouro é rapidamente amalgamado pelo Hg com uma solubilidade de 0,13 % (m/m) à temperatura ambiente (MESSERSCHMIDT et al., 2000). É dissolvido em telúrio fundido e forma liga com Pb derretido, Cd, Ag ou Cu em qualquer proporção.

Tabela 5: Constantes de formação* dos principais complexos de Au(I) e Au(III) (MARSDEN e HOUSE, 2006; LURIE, 1978).

Ligante	Au (I), log β		Au (III), log β			
	β_1	β_2	β_1	β_2	β_3	β_4
Cl^-		9,42	8,5	16,2	23,6	29,6
Br^-		12,46				32
I^-		19,60				47,70
CN^-		38,30				56
SCN^-		17,11				42
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		28,70				
$\text{CS(NH}_2)_2$		23,30				
NH_3		7,24				30
				A(III), pKps		
				Au(OH) ₃ (s)		
OH^-				46		

*K= Constante de equilíbrio de formação de complexos

$\beta_1 = K_1$; $\beta_2 = K_1K_2$; $\beta_3 = K_1K_2K_3$; $\beta_4 = K_1K_2K_3K_4$

2.1.4 Processos industriais de produção

De um modo geral os fluxogramas de beneficiamento de minérios de ouro em suas diferentes mineralogias e gangas envolvem, com pequenas variações, as etapas de cominuição do minério feita através da britagem e moagem até uma granulometria adequada às etapas posteriores. Em seguida, a etapa de concentração é realizada através dos processos de separação gravítica e/ou flotação. Após a flotação ou outros processos de concentração, as etapas químicas cruciais são a lixiviação com cianeto, precipitação com Zn ou sorção em carvão ativado. O processo de cianetação é o mais empregado mundialmente pela indústria de extração de ouro, o qual pode ser realizado em pilhas de rejeitos ou estéril ("*dump leaching*"), pilhas de minérios ("*heap leaching*") ou em tanques com agitação por meio de aeração. Esse processo baseia-se na oxidação, pelo oxigênio, do ouro elementar presente no minério bruto a ouro(I), seguido da formação do cianocomplexo auroso, conforme a equação 5 descrita abaixo:



Além do cianeto, outros lixiviantes, incluindo tiouréia, bromo, iodo, cloro, tiocianato e tiosulfato mostraram-se eficientes na lixiviação de ouro. Entretanto, até o momento, os mesmos não tiveram aplicações expressivas em escala industrial.

A recuperação do ouro das soluções oriundas da cianetação de minérios ou concentrados auríferos é realizada através dos processos de adsorção do ouro em carvão ativado, seguida da dessorção, também com cianeto de sódio ou cementação com pó de Zn (Processo Merrill-Crowe). As soluções provenientes da dessorção são processadas por eletrorrecuperação, onde o ouro é depositado no catodo constituído por uma lâ de aço. Finalmente, a obtenção do *bullion* ou barra de ouro para refino é realizada através da fusão em fornos de indução, do ouro concentrado no catodo durante o processo de eletrorrecuperação ou na cementação com pó de Zn. A reação 6 de cementação com pó de Zn é representada:



Os *bullions* produzidos nas fundições das minerações apresentam teor de ouro acima de 70% e tem como principal impureza a prata, além de outros metais de

base (cobre, ferro, zinco e chumbo). A figura 3 mostra um fluxograma simplificado envolvendo a sorção/ dessorção em carvão ativado e subsequente recuperação de ouro através da eletrorrecuperação.

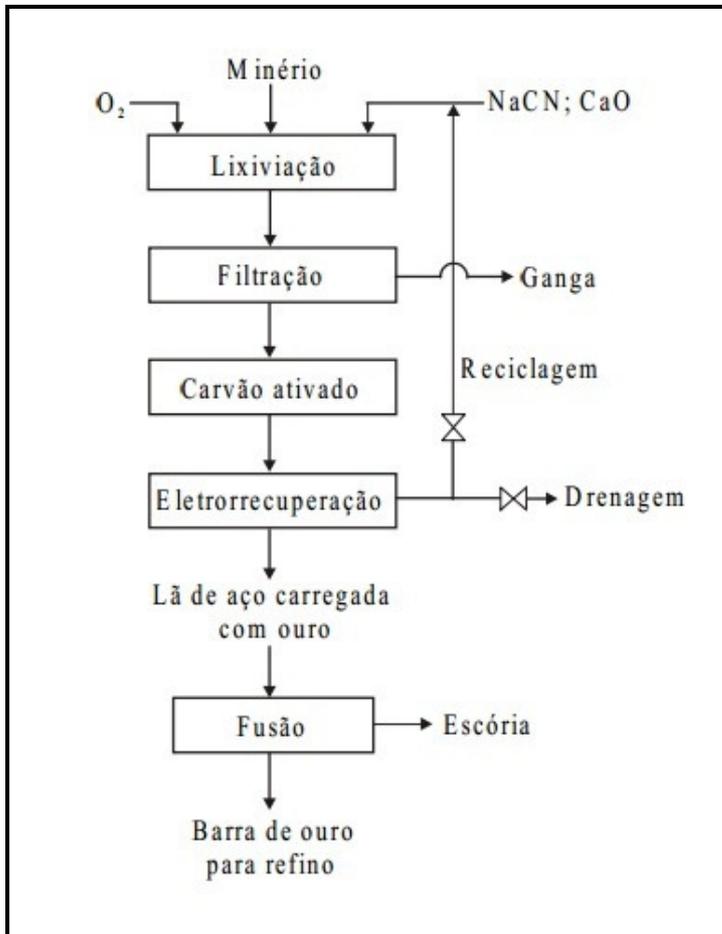


Figura 3: Fluxograma simplificado de beneficiamento de ouro (TRINDADE e BARBOSA FILHO, 2002).

2.1.5 Aplicações e consumo mundial

A principal aplicação do ouro encontra-se na economia mundial, como investimento e reserva de valor acumulada pelos bancos centrais.

O ouro é amplamente utilizado na indústria joalheira, não apenas pela sua propriedade estética como também por sua elevada resistência à corrosão e incomparável capacidade de reserva de valor.

Por ser um excelente condutor de eletricidade e calor, e resistente à corrosão, o ouro reduz a resistência nos contatos elétricos, o que lhe confere grande utilidade na fabricação de peças suscetíveis a pequenas correntes e que necessitam de alta confiabilidade. Deste modo, é largamente empregado no recobrimento das superfícies de contatos elétricos através da eletrodeposição, peças para a indústria automobilística e em componentes eletrônicos.

Na área de saúde, compostos de Au(I) são usados no tratamento da artrite reumatóide, uma doença inflamatória que afeta o tecido ao redor das juntas. Dentre as drogas comumente administradas temos o aurotimalato de sódio (Miocrisina), a aurotioglicose de sódio (Solganol), entre outras, todas apresentando Au (I) com coordenação linear.

Por ser um bom refletor de radiações infravermelhas é empregado na fabricação de películas utilizadas pela indústria aeronáutica e espacial em coberturas protetoras de muitos satélites artificiais, bem como nos visores dos trajes espaciais visando reduzir o aquecimento interno proveniente da luz solar. De modo geral, estas películas também são aplicadas às vidraças das janelas, reduzindo a necessidade de ar-condicionado, além de conferir maior beleza às fachadas (DNPM, 2009).

Conforme dados do World Gold Council, a demanda ajustada de ouro foi da ordem de 4.405,5 t em 2012 (-4% em relação a 2011). Os principais mercados consumidores internacionais foram o setor joalheiro, absorvendo 43,31% da oferta global (1.908,1 t) e os fundos de investimentos financeiros, que demandaram 34,83% (1.534,6 t). Neste ano o Brasil dobrou a sua reserva de ouro no Banco Central, com aquisição de 36 t.

2.1.6 Química analítica do ouro

2.1.6.1 Métodos de separação

A determinação de ouro em amostras de minérios e concentrados requer uma separação prévia devido à interferência de matrizes complexas e aos baixos teores normalmente encontrados em seus minérios. O método de copelação e *fire assay*, apesar de muito antigo, ainda hoje é empregado na separação de ouro. Atualmente, o ouro também é separado por precipitação e/ou coprecipitação, extração por solvente e extração em fase sólida.

2.1.6.1.1 *Fire assay* e Copelação

Os métodos de copelação e *fire assay* são aplicados para a separação de pequenas quantidades e traços de ouro, prata e metais do grupo da platina de seus minérios ou concentrados (MARCZENKO e BALCERZAK, 2000). Neste método, a amostra, finamente pulverizada, é fundida com uma mistura composta do óxido metálico (coletor), fluxo (soda, bórax, sílica) e uma substância redutora orgânica (farinha ou grafite). Óxido de chumbo (II) tem sido utilizado como coletor, embora, SnO_2 e CuO também sejam usados como coletores na separação de ouro. Durante o processo de fusão, o chumbo é reduzido formando pequenas gotículas que adsorvem os metais nobres (especialmente Au, Ag, Pt, e Pd), resultando em uma fase pesada no fundo do cadinho. A liga obtida é separada da escória e transferida para um cadinho poroso feito, por exemplo, de farinha de osso ou magnesita (MgCO_3), e então o chumbo é separado da liga através dos processos de copelação. Neste processo a liga é submetida a elevada temperatura para oxidação do chumbo. O óxido líquido adsorve nas paredes do cadinho, enquanto a liga de metais nobres permanece no cadinho. Geralmente, as ligas obtidas são dissolvidas em ácidos e os metais nobres são separados por métodos químicos.

2.1.6.1.2 Precipitação e co-precipitação

Ouro pode ser separado por precipitação ou co-precipitação redutiva usando como coletores Te, Hg ou Pd, e como redutores SnCl₂, Zn, hidrazina, ácido oxálico, nitrito, ácido ascórbico ou dióxido de enxofre, os quais também reduzem Pt, Pd, Hg, e Ag. O uso de nitrito como redutor permite a separação do Au do Pd e da Pt, que formam nitrito complexos solúveis em meio de HCl diluído (pH ~3) (MARCZENKO e BALCERZAK, 2000; ASSIS, 1993).

Quantidades traço de Au e Ag em ferro de alta pureza, aço e várias ligas podem ser quantitativamente separados por co-precipitação redutiva com Pd e ácido ascórbico (ITAGAKI et al., 2000).

Traço e ultra-traço de Au e Pd em urina foram pré-concentrados por precipitação redutiva com ácido fórmico e Hg como coletor. Eles foram determinados por fluorescência de raio X de reflectância total após completa evaporação do Hg (MESSERSCHMIDT et al., 2000).

Ouro, Ag e os elementos do grupo da platina podem ser separados da matriz de amostras geológicas por co-precipitação com Te após fusão das amostras com Na₂O₂ e redução com SnCl₂ (JIN e ZHU, 2000; GUPTA, 1989).

2.1.6.1.3 Extração por solvente

A extração por solvente é um método de separação que consiste na distribuição de um elemento ou seu composto entre duas fases praticamente imiscíveis. Geralmente a fase inicial é uma solução aquosa e a segunda fase é um solvente orgânico, imiscível com a água. A razão de distribuição das espécies entre as duas fases é definida em termos de coeficiente de distribuição (D). D é a razão entre a concentração total do elemento (a concentração de todas as espécies presentes) na fase orgânica e a concentração total do elemento na fase aquosa, no equilíbrio, conforme a equação:

$$D = \frac{\overline{C}_A}{C_A} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, \overline{C}_A é a concentração analítica do elemento A na fase orgânica, e C_A é a concentração analítica do elemento A na fase aquosa.

Na separação entre dois elementos A e B a efetividade da separação aumenta com a grandeza do coeficiente de separação ou fator de separação (β), que está relacionado com o coeficiente de distribuição do seguinte modo:

$$\beta = \frac{\bar{C}_A / \bar{C}_B}{C_A / C_B} = \frac{D_A}{D_B} \quad \text{Eq. 2}$$

Os principais métodos empregados na dissolução de ouro de seus minérios envolvem, normalmente, a adição de agentes complexantes cianetos ou haletos. Diversos extratantes podem ser usados na separação e pré-concentração destes complexos, os quais podem ser divididos em três classes: *i*) os trocadores aniônicos líquidos, mais especificamente as aminas, tais como tri-n-octilamina (TOA), extratante a base de guanidina (LIX 79) e N-n-octilanilina; *ii*) extratantes ligantes de solvatação, tais como óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) e tributil fosfato (TBP); e *iii*) extratantes a base de S e O, tais como w-tiocaprolactama, metil isobutil cetona (MIBC), acetato de amila, 2-propanol, éter dietílico e polietileno glicol.

Ouro (III) foi extraído de solução de tiouréia/HClO₄/NaClO₄ com TBP em tolueno. Os resultados indicaram que a espécie extraída apresenta a fórmula [Au(H₂N.CS.NH₂)]ClO₄.4TBP (BRAUN e FARAG, 1973).

LIX 79 hidrolisado (extratante a base de guanidina) foi empregado na recuperação de ouro de típicos licores de cianeto através da extração em circuito contínuo. O sistema LIX 79/tridecanol/diluyente apresentou boa seletividade para o Au(CN)₂⁻ em relação aos demais cianocomplexos metálicos aniônicos, especialmente os de Cu, Zn e Fe. Uma eficiência de 92% de recuperação de ouro foi obtida para uma planta piloto com dois estágios de extração e um estágio de reextração (AGUAYO et al., 2007).

O potencial da extração de Au(III) em meio de HCl 1 mol L⁻¹ com solução de w- tiocaprolactam em meio de HCCl₃ foi avaliado, visando a utilização deste extrator na síntese de uma membrana de inclusão polimérica destinada à separação de Au(III) e Cu(II). A cinética de extração do Cu(II) é muito baixa comparada ao Au(III), permitindo a eficiente separação entre eles (NÚÑEZ et al., 2006).

Ouro (III) foi quantitativamente extraído de meio de NaCl 2,5-4 mol L⁻¹ pelo processo *salting out* com a mistura 2-propanol e água. O rendimento da extração de Pd(II) e Pt(IV) foi bem menor comparado ao Au(III), e portanto, é possível a separação seletiva do ouro (III) desses metais usando a mistura 2-propanol com água (CHUNG e TABATA, 2002).

Ouro (III) foi separado de íons metálicos comumente associados através da sua extração com N-n-octilanilina em xileno $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de malonato de sódio $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1. Ouro (III) da fase orgânica foi reextraído e determinado espectrofotometricamente pelo método do cloreto estanoso em 400 nm. O método foi avaliado para a separação e determinação de ouro (III) em amostras de ligas de cobre-prata-ouro e farmacêuticas (KOLEKAR e ANUSE, 2001)

O sistema aquoso bifásico com polietileno glicol (PEG)/ Na_2SO_4 foi avaliado para a partição de $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ em meio de solução alcalina sem extratante. O $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ foi quantitativamente (~96%) transferido para a fase rica em PEG da fase rica em sal. O $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ na fase PEG pode ser facilmente reduzido ou isolado pela adição de Zn (ZHANG et al., 2001).

Ouro (III) foi separado de Pd e Pt através da extração com éter isopropílico em meio de $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} / 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KBr}$ (MARCZENKO e JANKWSKI, 1985).

Acetato de amila foi empregado na extração de ouro (III) como AuBr_4^- em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} / 0,5\% \text{ Br}_2$ com uma eficiência de 100%. O método parece ser seletivo para ouro, visto que os 25 elementos testados não foram extraídos em quantidades significativas (HANDDON e PANTONY, 1980).

Ouro (III) foi extraído como bromo complexo $[\text{AuBr}_4]^-$ com tri-n-octil fosfina (TOA). Após a extração foi determinado diretamente em fase orgânica por espectrofotometria com tioacetona de Michler (TMK). Interferência de Pd(II), Pt(IV) e Hg(II) foram eliminadas com a extração prévia das amostras com acetato de etila em meio de $\text{HCl } 1-1,5 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto as interferências de Cu e Tl(III) foram eliminadas mediante lavagem da fase orgânica antes da adição de TMK (TSUKAHARA, 1977).

Apesar dos bons resultados dos trabalhos citados, os métodos de extração por solvente apresentam a desvantagem do elevado consumo de reagentes, solventes e extratantes, os quais são prejudiciais a saúde e ao meio ambiente. Além disto, a necessidade de reextração para determinação do metal torna o método trabalhoso. A extração de Au seguida de sua determinação em fase orgânica nem sempre é possível; geralmente, o procedimento de extração é utilizado associado às técnicas de determinação espectrofotométrica ou espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET-AAS).

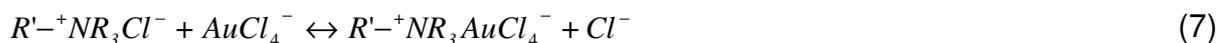
2.1.6.1.4 Extração em fase sólida: Troca iônica

Trocadores iônicos são usados para a separação de íons e/ou pré-concentração de elementos traços de macro componentes da amostra. Os processos de troca iônica são baseados nas diferenças de carga iônica, tamanho, polarizabilidade do íon em solução, estabilidade dos complexos formados e dos coeficientes de distribuição.

As resinas de troca iônica são materiais sintéticos que consistem de uma matriz polimérica, geralmente copolímeros poliestireno-divinilbenzeno contendo grupos funcionais ionizáveis na superfície. Os grupos funcionais podem ser básicos (trocadores aniônicos) ou ácidos (trocadores catiônicos) e ainda classificados como fracos ou fortes de acordo com seu grau de dissociação em solução. Geralmente, os trocadores catiônicos contêm grupos sulfônicos (-SO₃H), carboxílicos (-COOH) ou fenólicos (-OH), enquanto os trocadores aniônicos apresentam grupamentos aminas (-NR₃⁺, -NR₂, -NHR, e -NH₂) (MARCZENKO e BALCERZAK, 2000). Os trocadores catiônicos normalmente são usados na forma de hidrogênio (H⁺), sódio (Na⁺) ou outra forma similar, enquanto os aniônicos na forma de cloreto (Cl⁻) ou hidróxido (OH⁻).

A capacidade de troca iônica varia de acordo com o trocador iônico. No entanto, para um trocador aniônico base-forte está em torno de 1,26-1,6 meq g⁻¹.

O equilíbrio de troca iônica, por exemplo, do íon complexo tetracloroaurato, [AuCl₄]⁻ em uma resina aniônica do tipo base-forte é representado pela reação 7:



onde, R' representa a matriz polimérica.

Analogamente ao processo de extração por solvente, o coeficiente de distribuição (D) é a razão entre concentração do elemento no leito da resina, C_r (em mmol por grama de resina seca) e a concentração do elemento na solução em equilíbrio com o trocador iônico, C_s (em mmol por mL de solução).

$$D = \frac{C_r}{C_s} \quad \text{Eq. 3}$$

Retenção de ouro em resina aniônica: Au(III) é fortemente retido como íon tetracloroaurato, $[\text{AuCl}_4]^-$ em resina aniônica base forte, conforme valores dos D's mostrados na tabela 1.

A extração de Au em resinas aniônicas do tipo base-fraca, por exemplo, XAD-7 e Amberlite CG4B, é mais conveniente tendo em vista os valores mais baixos de D's ($>10^3$ e $>10^2$ para soluções de HCl 1 e 6 mol L⁻¹, respectivamente), que determinam volumes menores de eluição (KORKISCH, 1989; MARSDEN e HOUSE, 2006).

Quantidades em níveis de $\mu\text{g g}^{-1}$ de Au em lama anódica foram pré-concentradas em Amberlite XAD-7 de uma mistura de NaBr 0,4 mol L⁻¹/ KSCN 0,01 mol L⁻¹/ HNO₃ 0,05 mol L⁻¹ (ELÇI et al., 1994), e de meio de KI 0,5 mol L⁻¹/ HCl 2 mol L⁻¹ (ELCI et al., 2003).

Tabela 6: Coeficientes de distribuição do ouro e elementos comumente associados em resina aniônica Dowex-1* e AG 1-10X (resina tipo base-forte) em meio de HCl (KORKISCH, 1989; DEAN 1995, ASSIS, 1993).

Ion Metálico	Concentração de HCl, mol L ⁻¹					
	0,1*	1*	2	4	6	8
Ag (I)	$> 10^3$	$> 10^2$	100	10	3	2
Au (III)	$>10^6$	$>10^6$	6×10^5	2×10^5	79.000	30.000
Cd (II)	-	-	1.300	630	100	50
Co (II)	-	-	-	56 (10 M)	<1	30
Cu (II)	< 1	< 1	-	2,5	10	10
Fe (III)		>1	10	250	2.000	20.000
Mn (II)			10	100	160	100
Pd (II)	$>10^3$	$\sim 10^3$	16	5	50	20
Pt (IV)	$>10^4$	$>10^3$	1.600	1.000	400	200
Zn (II)			1.000	630	320	100

De acordo com os valores de D da tabela 6, a separação de Au(III) dos elementos comuns às matrizes de seus minérios é mais indicada em baixas concentrações de HCl, pois o número de elementos co-adsorvidos é limitado à prata, aos elementos do grupo da Pt e outros poucos metais, evitando-se, principalmente, a retenção de Fe(III), que normalmente está entre os macro constituintes.

Em meio de HBr, Au(III) também é fortemente retido em resina aniônica tipo base forte e fraca. Portanto, Au(III) foi quantitativamente separado de macro quantidades de Fe e outros (Cd, Ag, Cu, V, Sb, e Ti) em sistema Dowex 1X4 em meio de HBr 0,2 mol L⁻¹ (MEREY et al., 2003).

O ouro também é fortemente retido, por exemplo, em resina Dowex-1 em meio de HNO_3 ou HF em todas as faixas de concentração. Os valores de D's variam de 10^3 a 50 em HNO_3 1 a 14 mol L^{-1} , respectivamente.

Em meio alcalino contendo cianeto de Na ou K, ouro está presente como íon complexo dicianoaurato (I), $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, que é retido em ambas as resinas aniônicas base fraca e forte. Neste sistema são co-adsorvidos com Au, a Ag e alguns metais comuns aos seus minérios, tais como Ni, Co, Cu, Zn, Fe(II) e Fe(III), que também formam cianocomplexos aniônicos, por exemplo em pH 12. A seletividade atingida em meio de cianeto é muito baixa comparativamente aos meios clorídrico e nítrico e, conseqüentemente, raramente é empregado em separações analíticas.

Resinas aniônicas a base de guanidina vêm sendo sintetizadas visando a extração industrial de ouro. Este tipo de trocador aniônico apresenta propriedades de base fraca intermediária entre as aminas primárias e quaternárias, o que permite a recuperação de ouro de soluções ácidas como $[\text{AuCl}_4]^-$ e alcalinas, como $[\text{AuCN}]_2^-$. Significante sorção de ouro foi obtida em resina aniônica base fraca contendo o grupo funcional aminoguanidil. A capacidade de sorção da resina para os anions $[\text{AuCl}_4]^-$ e $[\text{AuCN}]_2^-$ foram 68 e 23 mg g^{-1} , respectivamente (JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK e KOLARZ, 2002).

Retenção de ouro em resina catiônica: Au(III) como íon tetracloraurato é levemente retido em resina catiônica de meio de HCl diluído, conforme valores e D's mostrados na tabela 7.

Au foi separado de grande excesso de Fe, Cu e Ni em resina catiônica Dowex 50W-X8 em solução diluída de HCl, pH 0,8-1,5 (PITTS e BEAMISH, 1969).

No sistema Dowex 50-X12 o D é mais elevado, variando de 10 a 100 em meio de HCl 2 e 12 mol L^{-1} , respectivamente, e em LiCl de 20 a 10^5 para concentrações de cloreto de 2 e 12 mol L^{-1} , respectivamente.

Ambos sistemas de ácidos de halogênios e seus respectivos sais podem ser usados para a retenção de ouro em resina catiônica. A retenção de Au(III) como espécie AuBr_4^- em resina catiônica do tipo ácido forte é baixa em soluções diluídas de HBr. O D varia de um valor de ~ 10 a 10^2 em meio de HBr ~ 2 a 9 mol L^{-1} , respectivamente.

Tabela 7: Coeficientes de distribuição do ouro e elementos comumente associados em resina catiônica AG 50W-X8 (tipo ácido-forte) em meio de HCl (DEAN, 1995).

Ion metálico	$C_{\text{HCl}}, \text{mol L}^{-1}$				
	0,1	0,2	0,5	1,0	4,0
Ag(I)					
Al	8.200	1.900	318	61	3
Au(III)	0,5	0,1	0,4	0,8	0,2
Cd	510	84	6	1	
Co(II)	1.650	460	72	21	3
Cu(II)	1.510	420	65	18	2
Fe(III)	9.000	3.400	225	35	2
Mn(II)	2.230	610	84	20	2
Ni(II)	1.600	450	70	22	3
Pt(IV)				1.4	
Zn	1.850	510	64	16	2

Ouro foi separado de metais do grupo da platina em trocador catiônico Dowex 50W-X8 [H⁺], usando meio de 6 mol L⁻¹ HBr/Br₂. Platina é eluída no solvente frente ao ouro, que é retido pela resina e posteriormente eluído com acetilacetona (DYBCZYNSKI e MALESZEWSKA, 1969).

Em solução de HCl diluído contendo tiouréia, Au forma complexos de tiouréia catiônicos monovalentes, fortemente adsorvidos em Bio-Rad AG 50W-X4. Portanto, em soluções de HCl 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 mol L⁻¹ contendo 0,2 mol L⁻¹ de tiouréia, os valores de D medidos foram ~10⁴, ~5.10³, ~10³, 670, 265 e 135, respectivamente (KORKISCH, 1989).

2.1.6.2 Métodos de determinação

2.1.6.2.1 Espectroscopia Molecular

Espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis)

Entre os diversos reagentes utilizados para a determinação espectrofotométrica de ouro destacam-se a Rodamina B, tioacetona de Michler, além da simples medida da coloração desenvolvida pelo complexo bromoaurato, $[\text{AuBr}_4]^-$ em meio de solvente orgânico.

Espectrofotometria de ouro com rodamina B:

O corante básico Rodamina B forma um íon associado com o complexo cloroaurato (III) em meio de HCl 0,5-1 mol L⁻¹, que é extraído em éter di-isopropílico (DIPE), éter isopropílico, benzeno ou tolueno. A absorvidade molar do complexo cloroaurato de rodamina B em solução de benzeno é $9,7 \times 10^4$ em $\lambda_{\text{máx}} = 565$ nm. Sb(V), Tl(III), Fe(III), Ga e Hg(II) interferem na determinação de ouro com Rodamina B. A interferência destes elementos pode ser eliminada através da separação de traços de ouro por co-precipitação com Te. Sb e Tl também podem ser removidos da solução por co-precipitação com MnO₂ aq. e Fe(III) pode ser mascarado com fluoreto. DIPE é preferido em relação ao benzeno, visto que às vezes os extratos de benzeno são turvos e de difícil separação (MARCZENKO e BALCERZAK, 2000).

Assis (1993) estudou a reação de $[\text{AuCl}_4]^-$ com Rodamina B (RH⁺) diretamente em fase orgânica de TOPO/tolueno. A separação eficiente de Au através da extração com TOPO/tolueno em meio de água-régia diluída, seguida das lavagens da fase orgânica com HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ para remoção de Fe(III), e com NH₄Cl 0,5 mol L⁻¹/HCl 0,5 mol L⁻¹ para a remoção de NO₃⁻ permitiu a determinação específica de Au com rodamina B na fase orgânica.

Espectrofotometria de ouro com brometo:

Ouro é rapidamente determinado por espectrofotometria como complexo AuBr_4^- em meio de solvente orgânico. O complexo bromoaurato é amarelo-alaranjado, com uma máximo de absorção em $\lambda = 380$ nm e absorvidade molar (ϵ)

de $4,8 \times 10^3$ em meio de DIPE. Ele pode ser obtido através da adição de KBr e H_2SO_4 ao invés de HBr. Geralmente, é extraído em DIPE ou acetato de etila. Grandes quantidades de Cl^- devem ser evitadas para que não ocorra a formação de complexo misto de cloreto-brometo. Fe(III) interfere na determinação devido a formação de complexo amarelo-alaranjado, mas pode ser mascarado como fosfato ou fluoreto. Em grandes quantidades, Cu, Ni, e Cr(III) também interferem (MARCZENKO e BALCERZAK, 2000).

Au e Pd foram simultaneamente determinados por espectrofotometria como bromo complexos após separação em resina aniônica Amberlite XAD-7 (ELÇI, 1994).

Espectrofotometria de ouro com tioacetona de Michler:

Tioacetona de Michler (TMK) é um reagente fotométrico para Hg e outros metais macios, tais como Au e Pd. Estes íons metálicos reagem com TMK em pH 1-4 no meio de água-álcool, água-DMF (dimetilformamida), $CHCl_3$, ou CCl_3 -butanol. O TMK reduz Au(III) e forma vários complexos com Au(I), geralmente com a participação dos íons haletos ou das moléculas do solvente. Os complexos vermelho-púrpura formados apresentam um máximo de absorção entre 525 a 560 nm e uma absorvidade molar, variando de acordo com o meio, entre 1×10^5 a 2×10^5 (UENO et al., 1982; MARCZENKO e BALCERZAK, 2000).

2.1.6.2.2 Espectroscopia atômica

Espectroscopia de absorção atômica (AAS)

A determinação de ouro por absorção atômica pode ser feita em chama ar/acetileno na linha 242,8 nm com uma concentração característica³ de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ e limite de detecção de $0,006 \text{ mg L}^{-1}$. Além desta, outra linha de ressonância um pouco menos sensível em 267,6 nm (concentração característica de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$), possibilita que melhores e mais acurados resultados de análise sejam obtidos devido a sua maior intensidade (WELZ, 1985). A determinação direta de Au em amostras de minérios, ligas e concentrados por AAS é impossível devido aos teores de Au nas

³ Define-se concentração característica como a concentração que gera um sinal equivalente de absorvância de 0,0044.

soluções das amostras estarem abaixo do limite de detecção da técnica. Além disso, interferências químicas menores ocorrem em matrizes complexas, as quais são fortemente dependentes das alterações na composição da chama. Portanto, antecedendo a determinação de ouro, procedimentos visando a separação e pré-concentração de Au devem ser incorporados à análise para eliminar os possíveis interferentes da matriz.

Elci et al., (2003), estudaram a determinação de Au por espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS) após pré-concentração em coluna com resina XAD-7. Teores de $6 \pm 0,3$ e $385 \pm 23 \mu\text{g Au g}^{-1}$ foram determinados em cobre puro e lama anódica, respectivamente, com um nível de confiança de 95 %.

A determinação de quantidades traços de Au e Ag por espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), combinada à co-precipitação redutiva com Pd, foi avaliada. O método foi aplicado na determinação de Au e Ag em amostras de Fe de alta pureza e aço (ITAGAKI et al., 2000).

Guta (1989) avaliou a determinação de metais nobres em materiais geológicos e afins por GFAAS associada à separação da matriz por troca iônica em resina catiônica ou precipitação com Te. O autor concluiu que o método de co-precipitação com Te não é adequado à determinação de Au e Ag a nível de ng g^{-1} em amostras de rochas de silicatos, devido a interferência de Te durante a atomização no forno.

Espectroscopia de emissão em plasma (ICP)

O ouro pode ser determinado por espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), com fonte de plasma de corrente contínua (DCP-OES) e também por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Assis (1993) selecionou e estudou a linha atômica 242,795 nm, com faixa linear na concentração entre 0 a $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ e 0 a $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ e limite de detecção de $0,036 \mu\text{g mL}^{-1}$ para a determinação de ouro por DCP-OES. A influência dos metais alcalinos na intensidade de emissão do ouro mostrou que o sódio apresentou os melhores resultados como supressor de ionização. A interferência de Fe, Al, Cu, e Ni na determinação de ouro também foi avaliada, mostrando que o Fe é o principal

interferente dentre os elementos avaliados e amostras com teores 1.000 vezes maior do que o Au devem ser submetidas à separação prévia de Fe.

Kanický et al. (1999) determinou e avaliou as características da performance analítica de ICP-OES e ICP-MS na determinação de EGP (elementos do grupo da platina) e Au na presença do surfactante catiônico Septonex, que foi usado na etapa de pré-concentração. Os autores observaram que o efeito de matriz não excedeu a 12% de depressão no sinal analítico. Os limites de detecção de Au no ICP-OES foram de 3 ng mL⁻¹ e 9 ng mL⁻¹ no modo de observação axial e lateral, respectivamente, enquanto o limite de detecção de Au no ICP-MS foi de 0,1 ng mL⁻¹. Os limites de detecção encontrados não apresentaram diferenças significativas em relação aos obtidos em soluções de HCl puras.

A determinação de Au(III) por ICP-OES, combinada à pré-concentração em atapulgita modificada com triocarboidrazida foi avaliada por (ZHANG, et al., 2011). Limite de detecção de 0,32 µg L⁻¹ foi obtido com um fator de enriquecimento de 150 vezes.

Espectrometria por Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de XRF baseia-se na irradiação da amostra com um feixe de raios X gerado através de um tubo de raios X ou de uma fonte radioativa. Durante o processo, os elementos presentes na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e emitem as suas linhas características de fluorescência de raios X. A XRF é uma técnica de análise não destrutiva, ideal para analisar amostras sólidas ou líquidas, com limites de detecção da ordem de partes por milhão.

Os espectrômetros de fluorescência de raios X podem ser de comprimento de onda dispersivo (WDXRF) e de energia dispersiva (EDXRF), conforme o seu sistema de detecção, componentes ópticos e geometria óptica. Por apresentar uma conformação mais simples em relação ao sistema de detecção e aquisição de dados e utilizar fontes mais fracas em virtude da proximidade entre o detector e a amostra, os espectrômetros de EDXRF geralmente custam de 20 a 25% do valor dos sistemas de comprimento de onda dispersivos. Consequentemente, a técnica de EDXRF é mais utilizada do que a técnica WDXRF.

Os instrumentos de EDXRF utilizam um detector sólido semicondutor que resolve as energias dos fótons de raios X com suficiente precisão para permitir a

distribuição espectral das intensidades versus energia (keV). No instrumento multicanal (ou simultâneo) todas as linhas dos raios X emitidos são medidas simultaneamente.

Uma variação da EDXRF é a fluorescência de raios X de reflectância total (TXRF), onde o feixe primário atinge a amostra a um ângulo muito pequeno ($-0,1^{\circ}$). Nestas condições a maior parte da radiação do feixe primário é refletida, e portanto, o background espectral é significativamente reduzido (MARGUÍ, et al., 2013).

Ouro pode ser determinado por fluorescência de raios X através da medida das intensidades das linhas de emissão de $L\alpha_1$ (9,712 keV) e $L\beta_1$ (11,722 keV). Paräniemi et al. (1992) avaliaram a medida direta de Au adsorvido em carvão, usando as linhas de emissão $L\alpha_1$ e $L\beta_1$ e observaram que a interferência decorrente da sobreposição das mesmas é mínima. Também observaram que apesar da sobreposição parcial da linha de baixa intensidade $K\beta_1$ (9,570 keV) do Zn com a linha $L\alpha$ do Au, e da linha de baixa intensidade $K\beta_1$ (11,722 keV) do As com a linha $L\beta$ do Au, os efeitos do Zn e As na solução final foram desprezíveis. Os limites de detecção calculados em relação a amostra de minério foram $0,045 \mu\text{g g}^{-1}(L\alpha_1)$ e $0,38 \mu\text{g g}^{-1}(L\beta_1)$.

A determinação por EDXRF da concentração de nano partículas (NPs) de Au, diretamente em solução aquosa estabilizada pelo surfactante *zwiteriônico* à base de sulfato propano de imidazol, foi avaliada. Os espectros de EDXRF de soluções de NPs de Au e soluções de Au^{3+} , ambas em meio de surfactante e com mesma concentração, foram essencialmente idênticos. A linha $L\alpha_1$ do Au foi selecionada para as medidas por EDXRF em atmosfera de He. Os limites de detecção e quantificação encontrados foram 0,4 e $1,3 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (FIEDLER et al., 2013).

Quantidades traços de Au e Pd em amostras de urina foram determinadas por TXRF após separação e pré-concentração por co-precipitação redutiva com Hg/HCOOH. Au e Pd foram determinados no resíduo usando ítrio como padrão interno após a completa evaporação do Hg. O método desenvolvido alcançou limites de detecção de $2,5 \text{ ng L}^{-1}$ e $2,0 \text{ ng L}^{-1}$ para Pd e Au em urina, respectivamente (MESSERSCHMIDT et al., 2000).

2.2 Espumas de poliuretano e a química de separação

2.2.1 Definição, estrutura e síntese

Os poliuretanos são produzidos basicamente pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliol e outros reagentes como: catalisadores, surfactantes, extensores de cadeia etc. Sua estrutura pode ser celular (espumas flexíveis, semi-rígidas e rígidas e elastômeros microcelulares) ou sólida (elastômeros, revestimentos, selantes etc.).

As espumas de poliuretano (EPU) podem ser definidas como uma classe de polímeros, onde a dispersão de um gás durante o processo de polimerização dá origem à formação de pequenos bulbos ou células, interligados em uma estrutura tridimensional. Se as células de gás ocuparem um volume menor do que 76 %, elas provavelmente apresentarão geometria esférica e, se maior do que 76 %, serão distorcidas em um poliedro quase-esférico. A figura 4 mostra a estrutura de uma membrana de poliuretano típica obtida por micrografia eletrônica, na qual as células ocupam 97% do volume.

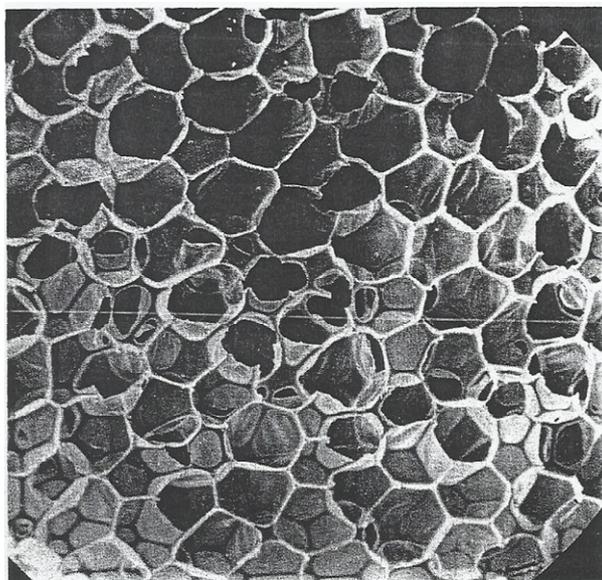


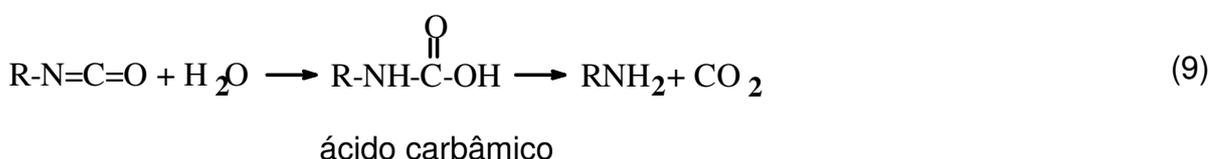
Figura 4: Estrutura de uma membrana de poliuretano típica com células abertas (BRAUN et al., 1985).

Cada célula ou unidade básica da espuma apresenta, em média, geometria quase esférica de um dodecaedro com 12 janelas pentagonais, com cada janela

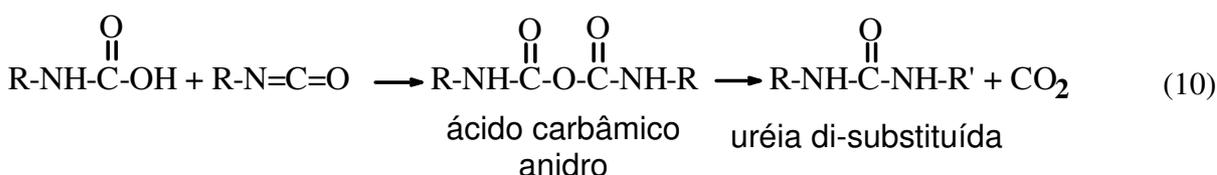
correspondendo a área da união de 5 interfaces. O polímero está distribuído na união entre as interfaces e entre as paredes das células, formando membranas sólidas.

A estrutura da célula é função do processo de fabricação e tanto as espumas rígidas como as flexíveis podem ser obtidas com células abertas e fechadas. Espumas com estruturas compostas de células completamente abertas são chamadas de reticulares. Geralmente, as espumas de poliuretano flexíveis tendem a ter estruturas com células abertas, enquanto as espumas rígidas tendem a ter células fechadas.

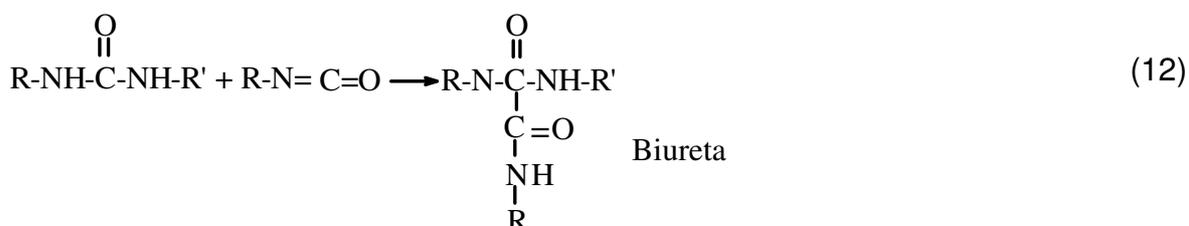
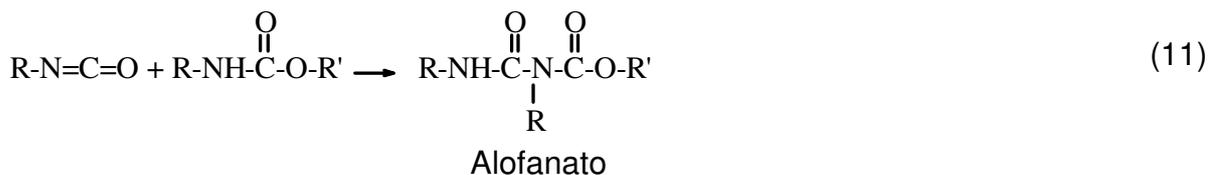
A síntese da espuma de poliuretano envolve duas reações principais: a primeira entre um isocianato e um composto hidroxilado, responsável pela formação do grupamento poliuretano e, a segunda, entre o isocianato e a água, responsável pela formação das células da espuma através da liberação de dióxido de carbono, como mostram as reações 8 e 9.



O ácido carbâmico, obtido como composto intermediário na reação 9, poderá também reagir com outra molécula de isocianato para produzir ácido carbâmico anidro, que se decompõe em uréia di-substituída e CO_2 , conforme a reação 10.



As principais reações responsáveis pelas ramificações e ligações cruzadas do polímero ocorrem entre o isocianato e o uretano e o isocianato e a uréia, produzindo alofanato e biureta, conforme as reações 11 e 12, respectivamente.



Geralmente, os compostos hidroxilados utilizados na síntese da espuma são polióis, do tipo poliéteres ou poliésteres com peso molecular médio entre 400 a 6.000. Os polióis poliéteres mais usados comercialmente são os obtidos da reação do glicerol e óxido de propileno, apresentando mais de 90% de grupamentos hidroxilas secundários e peso molecular médio de 3.000. São também muito utilizados polióis do tipo poliéteres a base de óxido de propileno (PO) e óxido de etileno (EO). O teor de EO presente nestes polióis varia entre 5% e 15% e o aumento do teor de EO resulta em maior hidrofiliabilidade do polioliol, devido à sua maior solubilidade em água.

O isocianato mais usado comercialmente é o tolueno diisocianato (TDI) na forma de mistura contendo 80/20 e 65/35 dos isômeros 2,4 e 2,6 TDI.

Além dos polióis e TDI, ainda são usados catalisadores, surfactantes e agentes de expansão. Os catalisadores mais usados são os do tipo aminas terciárias, que catalisam a reação entre o isocianato e água, regulando a formação da espuma, e compostos organometálicos, principalmente à base de estanho (dioctoato de estanho II), que atuam diretamente sobre a reação de polimerização.

Surfactantes e agentes de expansão são também importantes para controlar o processo de formação e densidade da espuma.

A principal função dos surfactantes (polisiloxanos, por exemplo) é baixar a tensão superficial e permitir a introdução na mistura do ar que irá formar os núcleos das células da espuma; o aumento de sua quantidade em concentrações adequadas diminui o tamanho das células aumentando o seu número.

As quantidades utilizadas de agentes de expansão auxiliares promovem o controle das densidades produzidas. Cloreto de metileno, acetona e CO₂, são

exemplos de agentes de expansão utilizados para obtenção de espumas de baixa densidade, mais macias; já o uso de água como agente de expansão resulta na formação de segmentos rígidos de poliuréia e aumento da dureza da espuma. Desta forma, dependendo de sua aplicação, as espumas flexíveis apresentam diferentes densidades (kg m^{-3}). Espumas macias como as utilizadas em travesseiros, por exemplo, encontram-se na faixa de densidade de 16-30, espumas de alto suporte, utilizadas em colchões especiais na faixa de 20-60 e as utilizadas para limpeza geral e higiene pessoal na faixa de 23-26.

2.2.2 Propriedades físico-químicas das espumas de poliuretano

As características físico-químicas das espumas de poliuretano dependem principalmente, do processo de preparação e dos tipos de matérias-primas empregadas no processo, tal como polióis, isocianatos, catalisadores, surfactantes, etc. Desta forma, as EPU's podem ter células com estruturas abertas ou fechadas; a quantidade de células abertas durante a expansão dependerá da velocidade de polimerização, volume e pressão do gás gerado e /ou liberado, do controle da viscosidade, etc. Dependendo da escolha do polioli (poliéter ou poliéster), as EPU's podem ser flexíveis ou rígidas. As espumas de poliuretanos flexíveis convencionais são preparadas a partir de polioli poliéter de peso molecular médio, possuindo baixo grau de ramificações e ligações cruzadas, ao contrário das rígidas. A densidade, abertura celular, resiliência e outras características influenciam as propriedades físicas das espumas. As espumas flexíveis possuem limitada resiliência a uma determinada carga aplicada e são reversíveis à deformação.

As propriedades químicas de algumas espumas de poliuretano comerciais à base de tolueno diisocianato e poli(propanodiol 1,2), apresentando diferentes densidades, foram estudadas por Bowen em seu trabalho pioneiro (BOWEN, 1970). Com base em suas investigações ele concluiu que elas são muito estáveis. Exceto pela variação no grau de inchaço, elas permanecem inalteradas na presença de HCl até 6 mol L^{-1} , ácido sulfúrico 4 mol L^{-1} , ácido nítrico 2 mol L^{-1} , ácido acético glacial, soluções de amônia e hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} , bem como na presença de vários solventes orgânicos como éter de petróleo, benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, éter dietílico, éter diisopropílico, acetona, metil isobutil cetona, acetato de etila, acetato de isopentila, e alcoóis. São oxidadas por permanganato de

potássio em meio alcalino, degradadas por ácido sulfúrico e nítrico concentrados e também quando aquecidas entre 180-220 °C. Mostraram-se solúveis em cloreto de arsênio a quente, m-cresol, dimetilsulfóxido e dimetilacetamida (BOWEN,1970; BRAUN e ABBAS, 1981).

A determinação de impurezas inorgânicas em diferentes lotes de espumas de poliuretano do tipo poliéter e poliéster, através da análise por ativação de nêutrons, foi realizada por Braun et al. (1981). Sn foi a principal impureza presente na espuma de poliuretano tipo éter, apresentando um teor em torno 1.000 µg g⁻¹. O elevado teor de estanho é decorrente da utilização de catalisadores organometálicos à base de estanho na preparação da espuma. Também foram encontradas pequenas quantidades de sódio, cloreto, magnésio, iodeto e brometo. Impurezas de metais pesados na espuma de poliuretano são geralmente negligenciáveis ou estão ausentes. O estudo concluiu que as impurezas presentes na EPU são comparáveis ou menores do que as encontradas em outros sorventes orgânicos como carvão ativado, resinas e fibras quelantes, ou resinas de troca iônica.

2.2.3 Mecanismos de sorção de Au em espuma de poliuretano

O mecanismo de sorção de espécies inorgânicas de meio aquoso em espumas de poliuretano não modificadas, do tipo poliéter ou poliéster, tem sido investigado por diversos autores. A sorção de complexos metálicos aniônicos, em EPU a base de poliéter, foi criticamente estudada por Hamon et al. (1982) tomando como referência os tiocianatos complexos de cobalto e paládio. Desta forma foram avaliados os mecanismos tipo adsorção, extração a semelhança dos éteres, adição de ligantes, troca ou substituição de ligante pela EPU, troca iônica e finalmente, o que os autores chamaram de cátion-quelação (MCC).

Adsorção na superfície: O conceito de adsorção do íon metálico nos sítios distribuídos sobre a superfície da EPU foi um dos primeiros a ser rejeitado por Bowen, (1970) com base somente na capacidade de sorção. O autor observou que a capacidade de adsorção estimada em função da área superficial média de 27 espumas flexíveis do tipo poliéter era infinitamente menor em relação a capacidade medida experimentalmente, concluindo que o fenômeno de absorção é maior do que o de adsorção na espuma.

Extração por solvente: O conceito de extração por solvente foi sugerido por Bowen ao observar a similaridade entre as classes de substâncias fortemente sorvidas pela EPU do tipo poliéter e aquelas extraídas de soluções aquosas ácidas pelo éter dietílico. No mecanismo de extração por solvente o complexo neutro seria formado na fase aquosa, por exemplo, HAuCl_4 , e então, extraído por solubilização na matriz hidrofóbica. Assim, este conceito se aplica plenamente à sorção de algumas espécies de meio ácido. No entanto, não se aplica à sorção de espécies iônicas, como no caso da elevada sorção do íon complexo $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ em meio alcalino na presença de NaCl , pois nestas condições seria improvável a formação da espécie neutra $\text{H}_2\text{Co}(\text{NCS})_4$. Além disso, foi observada acentuada queda no coeficiente de distribuição do complexo $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ em pH menor do que 1, que favoreceria a formação da espécie neutra citada. Várias espécies apresentaram coeficientes de distribuição em EPU do tipo poliéter maiores do que nos respectivos solventes orgânicos líquidos, o que implicaria em admitir que a EPU possui maior poder de solvatação do que o solvente puro, como por exemplo, o éter dietílico. Desta forma, o mecanismo de extração por solvente não pode ser considerado como único mecanismo de extração. Deve existir outro tipo de interação, até porque este conceito não considera os demais grupos funcionais presentes na EPU, como o uretano e uréia.

Adição ou substituição de ligantes: A adição ou substituição de ligante foi avaliada para o sistema Co-SCN-EPU. Considerando a EPU como ligante, a sua adição ao complexo $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, implicaria no aumento do número de coordenação do cobalto, o que é muito raro. Por outro lado a sua substituição pelos ligantes SCN^- , implicaria na mudança da simetria do complexo, o que seria observado através de alterações nos espectros de absorção. Entretanto, em ambos os casos isto não foi observado e, portanto, o mecanismo de adição ou substituição de ligantes não se aplica aos sistemas de sorção com EPU.

Troca iônica: A sorção do complexo $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ por mecanismo de troca iônica em sítios protonados da espuma como os átomos de oxigênio do grupo éter (trocadores aniônicos fortes) ou átomos de nitrogênio do grupo isocianato ou da uréia (trocadores aniônicos fracos) exigiria meio fortemente ácido e, conseqüentemente, não explica o comportamento do sistema em meio alcalino.

Cátion quelação: Hamon et al. (1982) propuseram um mecanismo de sorção, o qual chamariam de cátion quelação (MCC) para explicar a sorção do complexo metálico aniônico, independentemente da protonação dos sítios da EPU. De acordo com o modelo proposto, alguns cátions como Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ , RNH_3^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , incluindo o H_3O^+ , podem ser complexados multiplamente pelos sítios da EPU, gerando uma fase sólida com comportamento similar a um trocador iônico. Desta forma, estes cátions são efetivamente solvatados pelos átomos de oxigênio da porção poli(óxido de etileno) da espuma, que adota uma estrutura helicoidal, com átomos de oxigênio direcionados para o interior, definindo cavidades que favorecem a seletividade para cátions e a formação de sítios protonados na EPU. Conseqüentemente, a extração do complexo aniônico será altamente favorecida pela estabilização do quelato múltiplo. A figura 5 mostra a estrutura helicoidal da EPU.

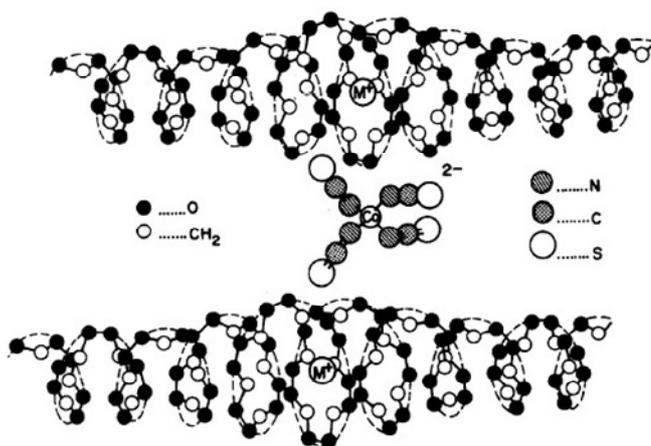


Figura 5: Estrutura helicoidal das EPUs a base de poliéster (HAMON et al., 1982).

Ao contrário das EPU-éter, nas EPU-poliéster, o polímero não assume facilmente a estrutura helicoidal, o que pode explicar os baixos rendimentos de sorção observados para complexos metálicos aniônicos em espumas do tipo poliéster.

Os autores observaram uma maior eficiência de sorção de tiocianatos de cobalto em EPU-poliéster, com teores crescentes de poli(óxido de polietileno) em relação ao poli(óxido de polipropileno). Este mecanismo foi confirmado nos sistemas de sorção em meio de tiocianato para os metais Co(II) , Fe(III) , Zn(II) , e Cd(II) (MOODY et al., 1983), e para In(III) em meio de iodeto (FERREIRA, 2003). Em

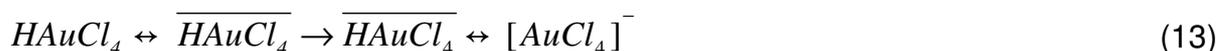
outros sistemas de sorção de espécies complexas aniônicas, portanto, a cation quelação foi rejeitada.

A variedade de grupos funcionais polares na EPU, como poliéter, uréia ou uretano, possibilita que vários mecanismos de reação coexistam durante o processo de sorção. No entanto, um dos mecanismos deve ser predominante. Tal como nos processos convencionais de extração por solvente e troca iônica, a sorção de complexos metálicos em EPU é função do tamanho do raio hidratado das espécies sorvidas, ou seja, a sorção aumenta com a diminuição do raio hidratado. Desta forma, a eficiência de sorção de ânions complexos metálicos é altamente dependente do ligante, como se verifica, por exemplo, na maior extratibilidade do complexo tiocianato em relação ao correspondente clorocomplexo.

De acordo com dados da literatura, a sorção de ouro em espuma de poliuretano tipo éter tem sido estudada nos meios de KCN/ pH 4-5, KSCN/ HCl, HCl ou HBr com concentração de 0,2-2 mol L⁻¹.

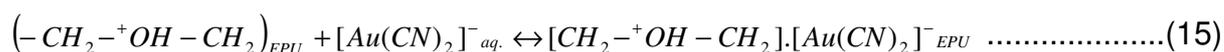
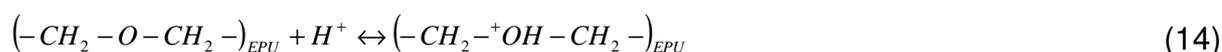
Bowen (1970) em seu trabalho pioneiro, estudou, entre outros, a sorção de Au (III) em EPU flexíveis do tipo poliéter de meio de HCl, HBr ou HI 0,2 mol L⁻¹. Ele constatou que ânions univalentes fortemente polarizáveis, tais como o [AuCl₄]⁻¹, [TiCl₄]⁻¹ e [FeCl₄]⁻¹ são, acentuadamente, sorvidos pela EPU, à semelhança daqueles extraídos pelo éter dietílico. Considerando que a EPU usada era do tipo poliéter, Bowen sugeriu que íons H⁺ eram sorvidos da solução aquosa pela EPU e então, para manter a neutralidade elétrica, ânions eram absorvidos. Devido à acentuada especificidade na sorção de ânions, ele concluiu que outros mecanismos não estabelecidos poderiam estar envolvidos, além da troca iônica.

A separação e retenção de Au(III) através do transporte em um filme polimérico não poroso de EPU tipo éter foi estudada por Oleschuk e Chow (1996). Ouro foi extraído na membrana de meio de HCl ou HBr com concentração de 2 mol L⁻¹, como HAuCl₄ e HAuBr₄. Os resultados demonstraram que o HAuBr₄, por ser mais hidrofóbico, foi extraído mais rapidamente e, deste modo, difunde mais rapidamente para o interior da membrana hidrofóbica, o que sugere, neste caso, o mecanismo de extração por solvente, como representado pela reação 13. O sistema se mostrou dependente da concentração de H⁺, pois o Au foi quantitativamente recuperado na célula de recepção com KBr 0,5 mol L⁻¹ após 40 horas.

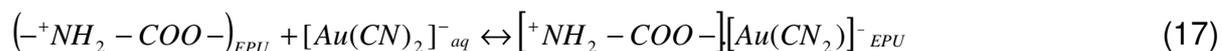


Farag et al. (2007) estudaram a sorção de Au(I) em EPU e EPU com resina aniônica forte ancorada (IE-EPU) em meio de KCN pH 4-5. A IE-EPU foi preparada através da adição da resina Amberlite IR 400 durante a sua síntese. A sorção da espécie complexa $[Au(CN)_2]^-$ na EPU em pH maior do que 6 foi acentuadamente reduzida, quando comparada à sorção na IE-EPU. Considerando os valores de 3 e 6 dos pKa de protonação do O do grupo éter e N do grupo uretano da EPU, respectivamente, tal comportamento pode ser atribuído a desprotonação dos grupamentos éter e uretano, que desfavorece a formação da associação iônica entre o complexo aniônico $[Au(CN)_2]^-$ e a EPU. A eficiência de sorção aumentou com a concentração de cianeto até uma razão de 2/1 entre as concentrações de CN/Au. Entretanto, para razões maiores foi observada uma redução em torno de 10%, provavelmente devido à competição dos íons CN^- pelos sítios ativos da EPU, fortalecendo a hipótese de um mecanismo de troca iônica. Considerando os resultados obtidos e relatados na literatura, foram sugeridos os mecanismos de extração por solvente e troca iônica tipo base fraca na retenção do íon complexo $[Au(CN)_2]^-_{aq}$ nos grupamentos éter e/ou uretano protonados da EPU como complexo ternário de associação iônica, conforme representado nas reações 14 a 17.

Grupo éter da EPU:



Grupo uretano da EPU:



A separação e pré-concentração dos íons metálicos Au(III) e Cu(II) em meio de tiocianato usando espuma de poliuretano funcionalizada com amina terciária e grupo amônio quaternário (EPU funcionalizada) e EPU-branca foi avaliada por Moawed et al. (2007). Valores mais elevados dos coeficientes de distribuição (D) foram determinados para o íon complexo $[Cu(SCN)_4]^{2-}$ em relação ao do íon complexo $[Au(SCN)_4]^-$ na sorção com EPU funcionalizada, confirmando o

mecanismo de troca iônica, que por sua vez, é função do tamanho do íon metálico e da carga do complexo sorvido. Contudo, os valores de D para a sorção do íon complexo $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ foram levemente menores do que os do íon complexo $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ na EPU-branca, o que segundo o autor decorre da sorção via ambos mecanismos, troca iônica base fraca e associação iônica. A adição crescente de NH_4Cl ao sistema de sorção provocou a redução dos coeficientes de distribuição dos íons complexos $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ e $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ na EPU, mostrando que NH_4Cl pode ser empregado na eluição de $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Au}(\text{III})$ da EPU-branca ou EPU funcionalizada, devido à formação de complexo catiônico $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{n+}$.

A sorção de Au de solução ácida de tiocianato foi avaliada por Braun et al. (1985). Foi observado uma diminuição no percentual de extração com a adição dos sais NaCl , KCl e LiCl , ao contrário do que seria esperado no MCC.

Moawed (2008) avaliou os efeitos provocados pela lavagem prévia da EPU com HCl em suas propriedades de adsorção e comportamento cromatográfico para o sistema $\text{Au}(\text{III})/\text{NH}_4\text{SCN}$. O teste com AgNO_3 confirmou a forma de cloreto (forma iônica) da EPU após a lavagem. Os resultados demonstraram que a sorção do complexo aniônico $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ pela EPU diminui com o aumento da concentração de NH_4SCN , indicando, portanto, que a sorção do íon complexo $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ ocorre por mecanismo de associação iônica e troca iônica.

A sorção de $\text{Au}(\text{III})$ em EPU em meio de solução de NaCl 2%, em tampão acetato pH 3-4, foi avaliada por Bashammakh et. al. (2009). A diminuição do rendimento de sorção em pH maior do que 6 foi observada e atribuída, provavelmente, a desprotonação dos sítios ativos da EPU, levando à hidrólise ou instabilidade do complexo neutro formado pela associação do íon complexo aniônico $[\text{AuCl}_4]^-$ e a EPU, semelhante ao relatado por Farag et al. (2007).

Um mecanismo de sorção para o sistema $\text{Ag-NO}_3/\text{EPU}$ através da formação do complexo estável com estrutura linear $[\text{Ag} [\text{RNHCOOR}]_2]^+$ entre a Ag^+ e o N do grupo uretano via ligação σ foi proposto por Hasany et al. (2001) considerando as elevadas constantes de formação de complexos $[\text{AgL}_2]^+$ da Ag^+ com aminas orgânicas.

De acordo com trabalhos citados, os mecanismos propostos para a sorção de $\text{Au}(\text{I})$ e $\text{Au}(\text{III})$ em EPU tipo poliéter foram a extração por solvente e troca iônica tipo base fraca nos meios KCN , NH_4SCN , HCl ou HBr . O mecanismo de cátion quelação não foi confirmado para a sorção de $\text{Au}(\text{III})$ de meio de tiocianato.

2.2.4 Aplicações analíticas das espumas de poliuretano para separação e determinação de ouro.

O primeiro trabalho relatando o uso de EPU como material sorvente na sorção e recuperação de compostos inorgânicos e orgânicos de solução aquosa foi publicado por Bowen (1970). Neste trabalho, a sorção de ouro pela EPU de soluções de haletos ácidos foi investigada. Foi observada uma razão de halogênio para ouro em torno de 4, indicando que o complexo sorvido foi provavelmente a espécie AuX_4^- ($X = Cl^-, Br^-$ ou F^-).

A partir de então, o uso de EPU como sorvente tem sido exaustivamente estudado por vários autores com larga aplicação na separação e pré-concentração de metais em nível de traço de soluções aquosas (LEMOS et al., 2007).

Vários artigos têm sido publicados sobre a pré-concentração e subsequente determinação de ouro em águas naturais, amostras geológicas, ligas e amostras de rejeito, como por exemplo, lama anódica, usando EPU, EPU impregnada, ou EPU com trocador aniônico ancorado.

A pré-concentração de ouro de águas naturais, após ajuste para valores de pH menores do que 3 com HCl, em EPU, foi estudada (ZHIHUI, 1989). A EPU carregada com ouro foi calcinada e o resíduo solubilizado em água-régia. Então ouro foi determinado por espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) com uma recuperação de 90%.

Farag et al. (2007) avaliaram a separação cromatográfica de Au(I) da Ag(I) e dos íons da base metálica (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), em meio de KCN 2% pH 3-4 usando IE-EPU. A recuperação quantitativa da base metálica, do Au(I), e da Ag(I) foi obtida através da eluição com H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , $HClO_4$ 1,0 mol L^{-1} e tiouréia 1,0 mol L^{-1} - H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , respectivamente. A cinética do processo de sorção de Au(I) nos sorventes IE-EPU e EPU, ajustou-se ao modelo cinético de 1a. ordem, apresentando uma constante de velocidade (K) na faixa de $2,2-2,8 \pm 0,2 s^{-1}$. A capacidade de sorção em IE-EPU e EPU para Au(I), calculada a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich, foram de $11,21 \pm 1,8$ e $5,29 \pm 0,9 mg g^{-1}$, respectivamente.

Um método rápido para determinação de Au(III) dedicado à análise de campo foi proposto por Yinxiu e Xiaoling (1995). A digestão da amostra com água-régia foi

substituída pela digestão com NaBr 8%/H₂SO₄ 10%/H₂O₂ 4%. Au(III) foi pré-concentrado em EPU impregnada com MIBK/acetona por processo em batelada, desorvido com solução de Na₂SO₃ 1%/NaCl 1% e determinado por espectrofotometria com tioacetona de Michler-dodecilbenzeno sulfonato de sódio (TMK-DBS) em $\lambda = 555$ nm, com um rendimento entre 93 a 98%.

O reagente de par iônico brometo de tetraheptilamônio (THA⁺.Br) imobilizado em EPU foi proposto para pré-concentração em coluna da espécie ouro (III) em nível de $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio de cloreto pH 3-4. O ouro (III) retido foi eluído com tiouréia-HCl e determinado por FAAS com recuperação de $98,5 \pm 2,7\%$ (EL-SHAHAWI et al., 2011).

A sorção de Au(III) e Cu(II) em espuma de poliuretano branca (EPU-branca) e espuma de poliuretano funcionalizada com amina terciária e grupo amônio quaternário (EPU funcionalizada) em meio de KSCN-HCl foi avaliada e aplicada na determinação de cobre e ouro em ligas de ouro 18K e 24 K (MOAWED et al., 2007). A cor vermelha desenvolvida na superfície da EPU-branca foi usada para a determinação quantitativa e/ou semi-quantitativa de cobre e ouro através de observação visual ou espectrofotometricamente. Os resultados demonstraram uma sensibilidade maior em comparação com a determinação de Cu e Au através da espectrofotometria convencional com tiocianato. Os valores das absorvidades molares encontradas foram $1,3 \times 10^4$ e $5,1 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ para os complexos [Cu(SCN)₄]²⁻ e [Au(SCN)₄]⁻ sorvidos na EPU-branca, respectivamente.

Recentemente, a síntese de um novo tipo de sorvente (espuma de poliuretano polihidroxi de baixa densidade, LPPUF) e sua aplicação para separação, pré-concentração e nano-determinação de ouro em amostras ambientais foi estudada por Moawed e El-Shahat (2013). O método é baseado na sorção de ouro (III) em LPPUF como complexo [AuBr₄]⁻ e subsequente medida no material PPF por espectrofotometria em fase sólida. O valor da absorvidade molar encontrado foi $3,4 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹.

Um processo em coluna para a recuperação de ouro de solução de rejeito industrial de cianeto amoniacal utilizando EPU foi relatado por Braun e Farag (1983). Um rendimento na recuperação de ouro acima de 95% foi alcançado.

Uma membrana à base de EPU foi avaliada na separação, pré-concentração e transporte de ouro (III) como cloro e bromo complexos (OLESCHUK e CHOW,

1996), e também por associação do íon complexo $[\text{AuCl}_4]^-$ e corante orgânico (azul de metileno, rodamina B ou verde brilhante) (RZESZUTEK e CHOW, 2001).

Estudos do mecanismo de sorção e parâmetros físico-químicos que controlam a sorção de ouro em EPU (FARAG et al., 2007; MOAWED et al., 2007; MOAWED, 2008), EPU com trocador aniônico ancorado (FARAG et al., 2007), EPU funcionalizada com amina terciária e grupo amônio quaternário (MOAWED et al., 2007) e EPU impregnada (EL-SHAHAWI et al., 2011; BASHAMMAKH et al., 2009) foram abordados em meios de cianeto, tiocianato ou cloreto. A tabela 8 compara as capacidades de alguns sorventes usados na separação e pré-concentração de ouro.

Tabela 8: Comparação entre as capacidades máximas de sorção dos vários sorventes para ouro.

Sorvente	Capacidade, mg g^{-1}	Referência
EPU		
Au(I)-KCN 2 %, pH 4-5	$5,29 \pm 0,9$	FARAG et al., 2007
EPU com resina aniônica forte ancorada.		
Au(I)-KCN 2 %, pH 4-5	$11,21 \pm 1,8$	FARAG et al., 2007
EPU tratada com HCl		
Au (III)-KSCN, HCl	37 ± 6	MOAWED, 2008
Au (III)-NaCl 2%, pH 3-4	$17 \pm 0,7$	EL-SHAHAWI et al., 2011
EPU impregnada com brometo de tetraheptilamônio.		
Au (III)-NaCl 2%, pH 3-4	$19,5 \pm 0,65$	EL-SHAHAWI et al., 2011
Polihidroxi-espuma de poliuretano	70,5	MOAWED; EL-SHAHAT, 2013
Outros sorventes usados na extração de ouro (MOAWED e EL-SHAHAT, 2013)		
Resina quelante Dowex M 4195	8,1	
Amberlite XAD-2000		
Quelato Au-dietil ditiocarbamato	12,3	
Outros sorventes usados na extração de ouro (ZHANG et al., 2011)		
Nanotubos de carbono de múltiplas paredes	14,8	
Carvão ativado	35	

2.2.5 Caracterização das espumas de poliuretano flexíveis comerciais do tipo poliéter para aplicação analítica.

A utilização de espumas de poliuretano como material adequado para a sorção de espécies químicas foi, pioneiramente, utilizada no Brasil à época do acidente radioativo com césio-137 em Goiânia-Go (1987), visando a descontaminação de superfícies por pesquisadores do Instituto de Engenharia Nuclear (CNEN) (FERREIRA, 2003). Desde então, vários trabalhos foram desenvolvidos empregando as EPU's na química de separação. Carvalho (1993) avaliou o desempenho de espumas de poliuretano flexíveis a base de poliéter, de fabricação nacional, destinadas à fabricação de colchões, adotando como critério para a seleção a medida da capacidade de sorção para o sistema Fe-HCl/EPU entre as espumas com diferentes especificações, fabricadas pela VULCAN, Rio de Janeiro. Posteriormente, em outro trabalho realizado em conjunto com pesquisadores da UFBA (JESUS, 1999), observou-se que as espumas de poliuretano utilizadas na lavagem de louça apresentavam o mesmo desempenho de sorção que a espumas para colchão utilizadas anteriormente. Após, Ferreira (2003) estudou o comportamento de sorção das espumas de poliuretano deste tipo, provenientes de fabricantes diversos e disponíveis nos estabelecimentos comerciais do Rio de Janeiro, para o sistema índio-iodeto. A tabela 9 relaciona as espumas avaliadas por Ferreira.

Tabela 9: Espumas avaliadas e os respectivos fabricantes (FERREIRA, 2003).

Marca	Fabricante	Uso
Scotch-Brite (S.P.) Amarela lisa.	3M do Brasil (SP)	Lavagem doméstica
Crespa (Plá) Verde crespa, rosa crespa e rosa lisa.	Plastispuma Rio Ind. e Com. Ltda (RJ)	Lavagem doméstica
Sfreg - Verde crespa, amarela crespa e amarela lisa.	Bettanin industrial S.A. (RS)	Lavagem doméstica
Amarela lisa	Limppano S. A. (SP)	Lavagem doméstica
Espunjex - Azul lisa	Orniex S.A. (SP)	Lavagem doméstica
Pass Limp Amarela lisa	Metalonita Ind. Brasileira Ltda	Lavagem doméstica
Azul e branca lisa		Colchonete

Os resultados obtidos mostraram um rendimento de extração inferior, de 87-89% para as espumas de lavagem doméstica do tipo crespa em relação as do tipo lisa. Entre as espumas destinadas à confecção de colchonetes, o rendimento variou de 84-46%. As espumas do tipo lisa foram as mais eficientes, tendo apresentado os maiores rendimentos de extração, a marca Scotch-Brite amarela lisa com 98,4%, Sfreg amarela lisa com 98,8% e Limppano amarela lisa com 96%.

Segundo Ferreira (2003) a espuma da marca Scotch-Brite, fabricada pela 3M apresenta vantagens importantes sobre as demais, tais como: *i)* a ampla circulação no mercado interno e externo, pois é fabricada em diversos países; *ii)* sistema da qualidade implantado no processo de fabricação, o que assegura a integridade do produto; *iii)* reprodutibilidade nos resultados obtidos para o rendimento de extração de índio de meio iodeto para diferentes lotes de espuma.

Os resultados obtidos na caracterização de diversas espumas por Ferreira (In-I), Jesus (Co ou Zn-SCN) e Carvalho (Fe ou Ga-Cl), bem como as especificações dos fabricantes, foram reunidos por Ferreira (2003) em uma única tabela e são mostrados na tabela 10. Entretanto, apenas alguns dados referentes às propriedades da espuma 3M foram fornecidos pelo fabricante.

Tabela 10: Especificação e dados experimentais obtidos para diferentes tipos de EPU flexível do tipo poliéter da 3M (FERREIRA, 2003).

	VULCAN 120	VULCAN 201/202	TRORION 110	3M	VULCAN 230	TRORION 2803
Densidade Aparente (kg.m ⁻³)	11-12	19-20	22-23	20-25	22-23	23-25
Passagem de ar (cm ³ .min. ⁻¹)	4-6	4-6	4-6	-	3-5	3-5
Resiliência %	40	42	43	-	45	46
Alongamento (Ruptura %)	160	180	170	-	200	210
N ^o de células por cm linear	8-10	10-12	10-12	10-14	10-12	8-10
Flamabilidade (mm/min)	250	250	250	250	250	250
Aplicação	Colchão	Colchão/ Estofados	Esponjas Em geral	Esponja Louça	-	Esponjas
Sistema Zn						
Co, Zn-KSCN/EPU - Mecanismo tpo cátion queelação (JESUS, 1999)						
% Extração, Co	57,9	79,5	80,2	79,4	73,1	17,2
% Extração, Zn	-	98,3	-	-	-	-
Capacidade (mol Zn/kg EPU)	-	0,016	-	-	-	-
Sistema Fe e Ga						
Fe ou Ga-HCl)/EPU - Mecanismo tipo extração por solvente (CARVALHO, 1993)						
% Extração, Ga	-	97	-	-	-	-
Capacidade (mol Ga/kg EPU)	-	1,86	-	-	-	-
Capacidade (mol Fe/Kg EPU)	0,73	1,45	-	-	1,1	-
Sistema In						
In-Iodeto/EPU						
% Extração, In	-	-	-	98,4	-	-
Capacidade (mol In/kg EPU)	-	-	-	0,16	-	-
Grau de Expansão*						
H ₂ O	12	12	12	10	-	33
HCl 6M	30	35	31	32	-	35
NaOH 2M	10	16	15	14	-	24
KSCN 1M	15	25	24	23	-	33
NaCl1M	17	20	16	16	-	32
Etanol 50 %	25	18	21	17	-	38
Etanol 80 %	40	18	21	18	-	38

*Volume ocupado por 0,5 g de EPU triturada e seca, em 0,1L das soluções, após 24 horas.
Condições de Extração: sistema **(Co-Zn)-SCN e In**; massa de EPU= 0,055g, volume= 0,020 L, **tempo= 10 min.**; Sistema **Ga-Cl**; massa EPU= 0,5 g, volume= 0,1 L, **tempo=30 min.**

Na comparação entre a eficiência de sorção das diversas espumas para 5 sistemas de sorção distintos (Ga ou Fe-HCl, Zn ou Co-SCN e In-Iodeto), foi constatado que as espumas VULCAN 201/202, TRORION 110 e 3M apresentaram o melhor desempenho de sorção em comparação as demais e ainda o mesmo percentual de extração para o sistema Co-SCN. Os resultados demonstraram que o tamanho da célula (n^o de células/cm linear) parece ser o fator determinante, seguido

da passagem de ar, visto que as EPU com maior tamanho celular, foram também as que apresentaram maior eficiência sortiva. Medidas das propriedades de resiliência e alongamento indicam o grau de flexibilidade da espuma, enquanto que a medida da passagem de ar indica o grau de abertura celular. De acordo com os resultados, concluiu-se que as espumas de poliuretano à base de poliéter com densidade entre 19 a 25 kg m⁻³, resiliência média de 43 ± 3%, passagem de ar entre 4-6 cm³ min⁻¹ e tamanho celular entre 10-14 células/cm linear parecem ser as mais adequadas para utilização como sorventes.

Os resultados relativos à variação do grau de expansão demonstraram um comportamento similar entre as espumas destacadas. A previsão do comportamento das espumas em relação ao grau de expansão nos diferentes meios é útil nos processos de separação e/ou enriquecimento em coluna.

Em relação às diferentes capacidades de sorção apresentadas pelos sistemas, deve se levar em consideração que a eficiência de sorção, além da natureza da espécie sorvida (polar ou apolar) e do mecanismo, também poderá depender do tipo de polioli (poliéter ou poliéster). Desta forma, os sistemas de sorção, que envolvem os mecanismos de cátion quelação e extração por solvente, possuem maior capacidade sortiva para as espumas do tipo poliéteres.

Adicionalmente, dados da literatura referentes à estrutura das espumas flexíveis convencionais (fabricação de colchões, estofados e esponjas) consideram que, geralmente, as mesmas são à base de polioli do tipo poliéter, obtidas a partir da reação da glicerina e óxido de propileno, podendo apresentar teores de óxido de etileno variáveis de até 15% no caso das espumas macias (VILAR, 2002).

Entretanto, de acordo com as capacidades de sorção apresentadas na tabela 10, o sistema Ga-HCl se destacou entre os demais, tendo em vista que a sorção do íon complexo [Co(SCN)₄]²⁻ em espumas de poliuretano do tipo poliéter, via mecanismo cátion quelação, é dependente do teor de óxido de polietileno (HAMON et al., 1982), ao contrário do mecanismo de extração por solvente caracterizado pelo sistema Ga-HCl, que é apenas função da protonação do oxigênio básico, seja do polietileno ou do polipropileno. Como não há diferença de hidrofobicidade entre as espumas, então o comportamento da sorção deverá ser o mesmo para diferentes variações na composição do poliéter.

Segundo Ferreira (2003) as espumas de poliuretano, ao contrário de outros sorventes sólidos, como as resinas de troca iônica ou quelante, não permitem

predizer, através de um modelo, a partição de um soluto entre as fases, visto que a partição de um determinado soluto entre as fases é influenciada por vários fatores, tais como a natureza hidrofóbica de sua matriz polimérica, a presença dos vários grupos funcionais, que leva, conseqüentemente, à diversidade de possibilidade de interação com espécies químicas distintas por diferentes mecanismos. Portanto, sistemas ainda não avaliados, devem ser individualmente caracterizados, pois parâmetros como a capacidade de sorção, por exemplo, podem divergir bastante entre diferentes sistemas.

3 Características físico-químicas de sorção do sistema Au-HCl/EPU

3.1 Introdução

A sorção de um soluto de uma fase fluida para um sorvente em fase sólida inclui ambos os processos de adsorção, através do qual o soluto se liga a superfície sólida, ou absorção, no qual o soluto se difunde para o interior de um sólido poroso, aderindo a superfícies internas. Portanto, as interações entre o soluto e o sorvente sólido poderão ocorrer através de sorção física (ou fisissorção), que envolve forças mais fracas de longo alcance, como as forças de Van der Waals ou ainda, sorção do tipo química (ou quimissorção) que envolve uma reação química entre o soluto e o sorvente, geralmente através de ligação covalente.

A entalpia de fisissorção é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação, apresentando valores típicos em torno de 20 kJ mol^{-1} . Portanto, insuficiente para romper uma ligação química e desta forma as moléculas fisissorvidas mantêm a sua identidade, embora possam ser distorcidas pela presença da superfície.

A entalpia de quimissorção é muito maior comparada a de fisissorção, apresentando valores típicos da ordem de 200 kJ mol^{-1} (ATKINS, 1994). As sorções do tipo química, geralmente são processos exotérmicos e espontâneos com variação de entalpia (ΔH) e energia livre (ΔG) negativa. A redução da liberdade translacional do soluto ao ser adsorvido e/ou absorvido é a responsável por valores de variação de entropia (ΔS) negativos.

Valores numéricos de entalpia de sorção menores do que 25 kJ mol^{-1} indicam um processo de fisissorção, enquanto que valores maiores do que cerca de 40 kJ mol^{-1} indicam a quimissorção.

A distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio é governada pela lei de distribuição (ou partição) de Nernst, sendo os mesmos princípios também aplicados à extração sólido-líquido.

A lei de distribuição de Nernst estabelece que a constante de partição termodinâmica K_D^0 de uma soluto "A" entre duas fases imiscíveis, geralmente um líquido orgânico (o) imiscível em água (aq) é expressa no equilíbrio através da razão entre as atividades (a_A) do soluto nas duas fases, desde de que o estado molecular do soluto seja o mesmo em ambas as fases e a temperatura constante. Entretanto,

esta relação se aplica somente a soluções muito diluídas, sendo a constante de distribuição K_D melhor definida na prática, em termos da razão entre as concentrações do soluto nas duas fases, representada conforme a equação 4:

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}} \quad \text{Eq. 4}$$

Considerando que nos sistemas reais de extração líquido-líquido o soluto normalmente se apresenta em diferentes formas químicas em ambas as fases e que o interesse preponderante nas aplicações reais da extração líquido-líquido, é a quantidade total da espécie sorvida em cada uma das fases, independente do seu grau de dissociação, associação ou interação, define-se a partir da constante de distribuição K_D uma outra grandeza denominada coeficiente ou razão de distribuição (D), obtida através da razão entre a concentração analítica total do soluto nas duas fases. De forma análoga à extração líquido-líquido, as mesmas definições e considerações podem ser aplicadas a extração sólido-líquido, sendo o coeficiente de distribuição (D) definido pela razão entre as concentrações analíticas totais do soluto C_A nas fases sólida e líquida, respectivamente, expressa abaixo pela equação 5 como:

$$D = \frac{(C_A)_s}{(C_A)_{aq}} = \frac{[A_1]_s + \dots + [A_n]_s}{[A_1]_{aq} + \dots + [A_n]_{aq}} = \frac{\sum [A]_s}{\sum [A]_{aq}} \quad \text{Eq. 5}$$

onde, C_A representa o somatório das concentrações de todas as espécies do soluto "A", na fase sólida (s) e na fase aquosa (aq).

O coeficiente de distribuição (D) pode ser relacionado ao percentual de extração (E) e vice e versa, e desta maneira, são determinados experimentalmente conforme as equações 6, 7 e 8:

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

$$D(LKg^{-1}) = \frac{E}{100 - E} \times \frac{V}{W} \quad \text{Eq. 7}$$

$$E\% = \frac{100D}{D + \frac{V}{W}} \quad \text{Eq. 8}$$

onde, C_i e C_f são respectivamente as concentrações inicial e final do soluto "A" na fase aquosa antes e após a extração para a fase sólida e V/W é a razão entre o

volume (V) da fase aquosa em litros (L) e a massa (W) em quilograma (kg) do sorvente.

A adsorção de um soluto pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do soluto no sorvente e a sua concentração na fase aquosa à temperatura constante. As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais amplamente utilizadas na caracterização de processos de adsorção (VOLESKY, 1990). O modelo de Langmuir pressupõe que a superfície do sorvente é perfeitamente plana, e constituída por sítios equivalentes em energia, independentemente da ocupação de sítios vizinhos; que as espécies adsorvidas interagem apenas com um sítio do adsorvente e não uma com as outras e que a adsorção é limitada à monocamada.

Por outro lado, o modelo de Freundlich considera a heterogeneidade da superfície, a distribuição dos sítios ativos e suas energias em relação ao adsorvato, entretanto, falha ao não considerar limitações quanto a quantidade de sítios adsorvativos na superfície do sólido (CAVALCANTI, 2007; FERREIRA, 2003).

A caracterização do equilíbrio e da cinética de sorção de um composto utilizando um determinado material sorvente é essencial para a avaliação quantitativa do seu desempenho e para o planejamento de processos de separação tanto nas aplicações analíticas ou industriais. Desta forma neste capítulo serão estudados e avaliados os principais parâmetros físico-químicos visando-se a sorção de ouro de meio de ácido clorídrico em espuma de poliuretano do tipo poliéter.

3.2 Metodologia

3.2.1 Equipamentos

Um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão por energia, Shimadzu (modelo EDX-800HS), equipado com software DXP-700 versão 1.0 da Shimadzu foi usado para avaliar o comportamento do sistema Au-Cl/EPU e na determinação de Au em materiais de referência.

Um espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Perkin Elmer Spectro One FT-IR (IQ/UFRJ) foi usado para caracterizar a estrutura da EPU sem tratamento, após lavagem ácida e após o processo de sorção de ouro.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL, modelo JSM 6460-LV foi usado para observar a morfologia da superfície da EPU antes e após a sorção de ouro.

Um difratômetro de raios X (DRX), Shimadzu (modelo XRD-6000), equipado com contador de cintilação de NaI acoplado com monocromador de grafite, foi usado para avaliação da EPU após a sorção de ouro.

Um espectrômetro de absorção atômica, GBC (modelo 908), equipado com software Avanta (versão 1,33), foi usado para a determinação de Au nos experimentos de termodinâmica e isoterma de sorção.

Um agitador mecânico VKS-100 (100 cpm) foi usado para agitar o sistema por processo em batelada.

Um banho termostático HAAKE foi utilizado para os estudos dos efeitos de temperatura.

Uma placa de aquecimento Fisatom (modelo 752A), com agitação magnética foi usada para agitar o sistema nos experimentos com variação de temperatura.

Uma balança analítica de 4 casas decimais, Mettler (modelo AE 240) foi usada para a pesagem dos padrões metálicos, material de referência e reagentes.

Um banho de areia, QUIMIS, temperatura de 0-320⁰C, foi usado para digestão dos padrões metálicos e material de referência.

3.2.2 Reagentes

Água bidestilada foi usada no preparo das soluções e todos os reagentes foram de grau analítico.

Solução estoque de ouro ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ em meio de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada a partir de ouro metálico grau espectrográfico (Specpure – Johnson Matthey Chemicals Limited) através da digestão com água-régia 1:1. Após solubilização o padrão foi evaporado, sem levar a secura, e retomado para balão volumétrico de 0,1 L (classe A). Soluções diluídas do padrão estoque foram preparadas pela apropriada diluição com HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de Alumínio ($982 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) foi preparada através da digestão de alumínio metálico em folha em HCl/HNO₃. Em seguida, a solução foi evaporada e retomada com solução de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de cobre (II) ($1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) foi preparada através da digestão de cobre metálico em folha 99,7% em HNO₃ 6 mol L^{-1} . Em seguida, a solução foi evaporada e retomada com solução de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de ferro (II) ($1003 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) foi preparada pela dissolução de massa adequada de FeSO₄ 7 H₂O (Carlo Erba) em meio de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de ferro (III) ($1007 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) foi preparada pela digestão de massa adequada de ferro metálico em fio com HCl/HNO₃ 3:1 (v/v). Em seguida, a solução foi evaporada e retomada com uma solução de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de manganês (II) ($1002 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) foi preparada pela dissolução de massa adequada de MnSO₄ H₂O (Merck) em solução de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução de níquel ($1000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) foi preparada a partir de diluição adequada de solução padrão de níquel (Merck) para meio de ácido clorídrico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Espuma de poliuretano (EPU) comercial do tipo poliéter, marca Scotch Brite™ da 3M foi triturada em liquidificador com solução de etanol 50%, filtrada e lavada com água bidestilada (2x). A seguir foi filtrada, espremida e seca em estufa a 80 °C. Após a secagem, a EPU foi peneirada e a fração com tamanho de 15-50 mesh foi separada e reservada para os experimentos em frasco de polipropileno.

Amostras analisadas: i) material de referência de minério de ouro MA-1 da Canmet Mining and Mineral Sciences Laboratories (Canadá), ii) material de

referência de minério de ouro SN38 da Rocklabs Limited (Nova Zelândia) e iii) padrão secundário de ouro CETEM-03 (disponibilizado pelo Centro de Tecnologia Mineral/MCTI-Brasil).

3.2.3 Procedimento Geral

3.2.3.1 Processo de sorção de Au(III) em EPU:

Os experimentos foram realizados por processo em batelada à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) ou conforme o especificado. Uma alíquota adequada da solução padrão de ouro foi transferida para tubo graduado de polipropileno com capacidade para 50 mL. O volume de 0,025 L foi ajustado com solução de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. A seguir uma porção de 0,040 g de EPU triturada (15-50 mesh) foi adicionada e o sistema mecanicamente agitado, até o estabelecimento do equilíbrio do ouro entre a fase líquida e a fase sólida. Nos estudos envolvendo variação de temperatura (20 a 95°C) uma célula de vidro fechada contendo um circuito de circulação de água acoplado a um banho termostático foi usada ao invés dos frascos de polipropileno e o sistema continuamente agitado, usando-se um agitador magnético. Após a extração, a EPU foi filtrada através de um sistema de vácuo usando um papel de filtro rápido (sem cinzas) de modo a obter uma pastilha homogênea com diâmetro de 1,3 cm. A pastilha foi seca através de compressão sob vácuo, coberta com um filme Mylar[®] e levada ao espectrômetro de EDXRF para medida da intensidade característica do ouro sorvido na EPU.

Nos experimentos relativos à variação de temperatura e isoterma de sorção, a fase aquosa foi recolhida e reservada para determinação de ouro por FAAS. Os demais experimentos relacionaram a variação da intensidade do sinal de fluorescência do ouro sorvido na EPU ao parâmetro avaliado.

3.2.3.2 Digestão das amostras com água-régia.

Uma massa de 1-2 g de amostra de minério, a depender do teor, foi pesada em becher de vidro adicionando-se a seguir 15 mL de água régia 1:1 (v/v). O sistema foi coberto com vidro de relógio e colocado em banho de areia sobre chapa de aquecimento. Após a digestão, o volume foi reduzido até aproximadamente 5 mL. O processo de lixiviação foi repetido mais uma vez e finalmente a amostra foi evaporada sem levar a secura e retomada com solução de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Em

seguida, a suspensão foi transferida para tubos de polipropileno e o resíduo insolúvel foi separado por centrifugação. Então o sobrenadante foi transferido para outro tubo de polipropileno com as soluções de lavagem do resíduo ($\text{HCl } 0,3 \text{ mol L}^{-1}$) e o volume ajustado para 25 mL. As figuras 6 e 7 apresentam os fluxogramas do procedimento geral utilizado nos experimentos de caracterização do sistema de sorção e para a determinação de ouro em material de referência geológico, respectivamente.

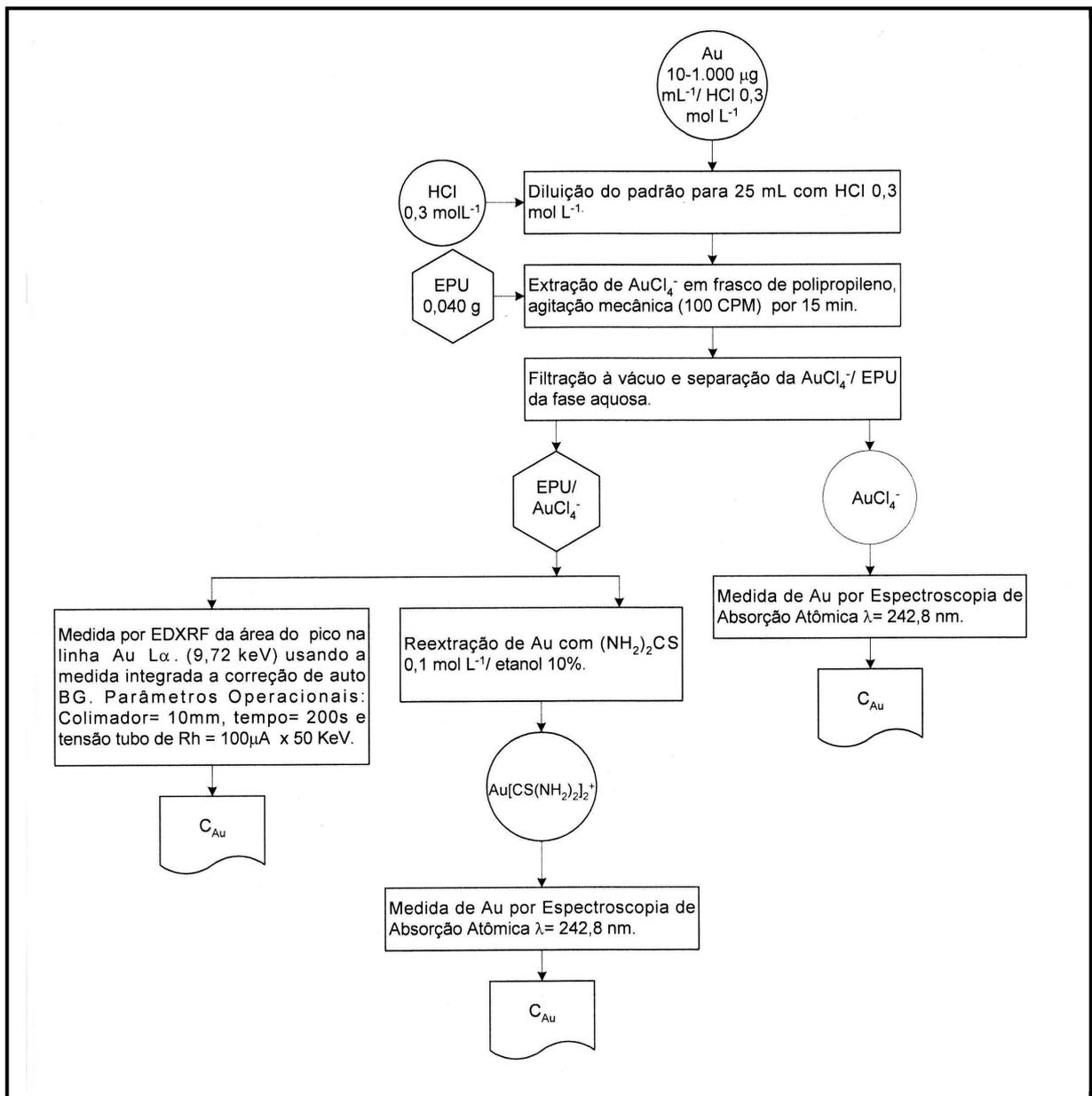


Figura 6: Fluxograma do procedimento geral utilizado nos experimentos para caracterização do sistema de sorção Au-HCl/EPU.

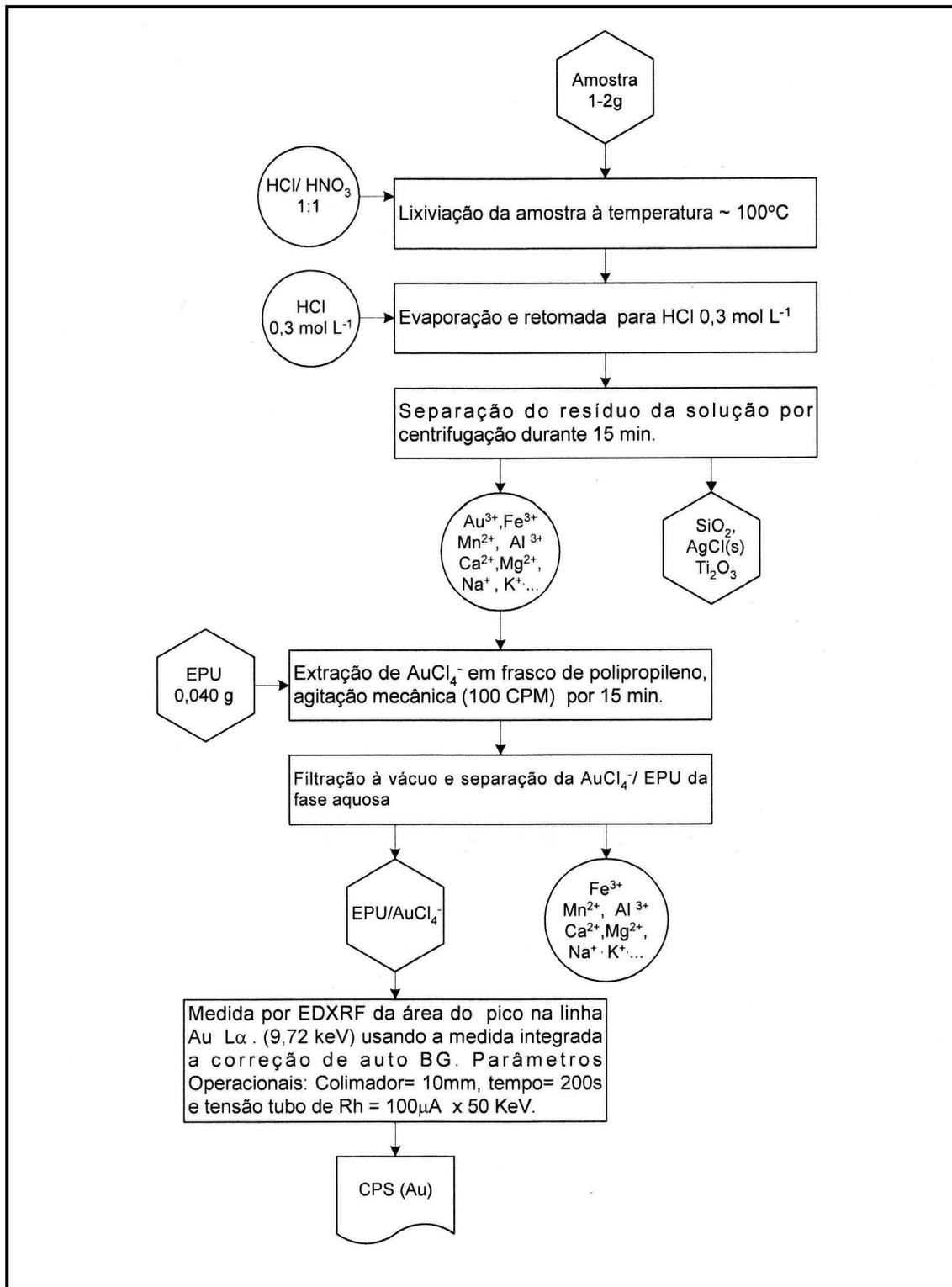


Figura 7: Fluxograma do procedimento utilizado para a determinação de Au em material de referência.

3.2.4 Técnicas analíticas instrumentais

3.2.4.1 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF).

A fluorescência de raios X de energia dispersiva foi empregada para o controle químico-analítico de ouro na otimização dos parâmetros do sistema de sorção através da determinação direta do Au sorvido na EPU por FRX na maioria dos experimentos realizados, à exceção dos experimentos relativos à determinação da isoterma de sorção e de variação de temperatura. Após estabelecimento das condições ótimas de sorção, a técnica também foi utilizada na validação de metodologia analítica associada ao processo de separação em EPU para determinação de ouro em amostras de material de referência de minério. A figura 8 mostra o espectrômetro de raios X utilizado nas medidas.

Padrões de calibração sólidos de Au(III) sorvido na EPU foram preparados conforme o procedimento geral (seção 3.2.3.1) através da adição adequada ao sistema de alíquotas de solução padrão de ouro contendo uma massa de 5 a 25 μg de Au. Os padrões e amostras foram diretamente analisados por EDXRF através da medida da área do pico do Au na linha L_{α} corrigida pela medida integrada da intensidade ao longo da faixa da linha de auto-BG. As condições de operação usadas nas medidas são descritas na tabela 11.

Tabela 11: Condições de operação no EDXRF

Parâmetros	Valores
Fonte primária de raios X	Tubo de Rh
Excitação	50 kV, 100 μA
Colimador	10 mm
Atmosfera	Ar
Tempo de integração	100 s
Linha do Au, L_{α}	9,72 keV
Faixa de análise	0-40 keV

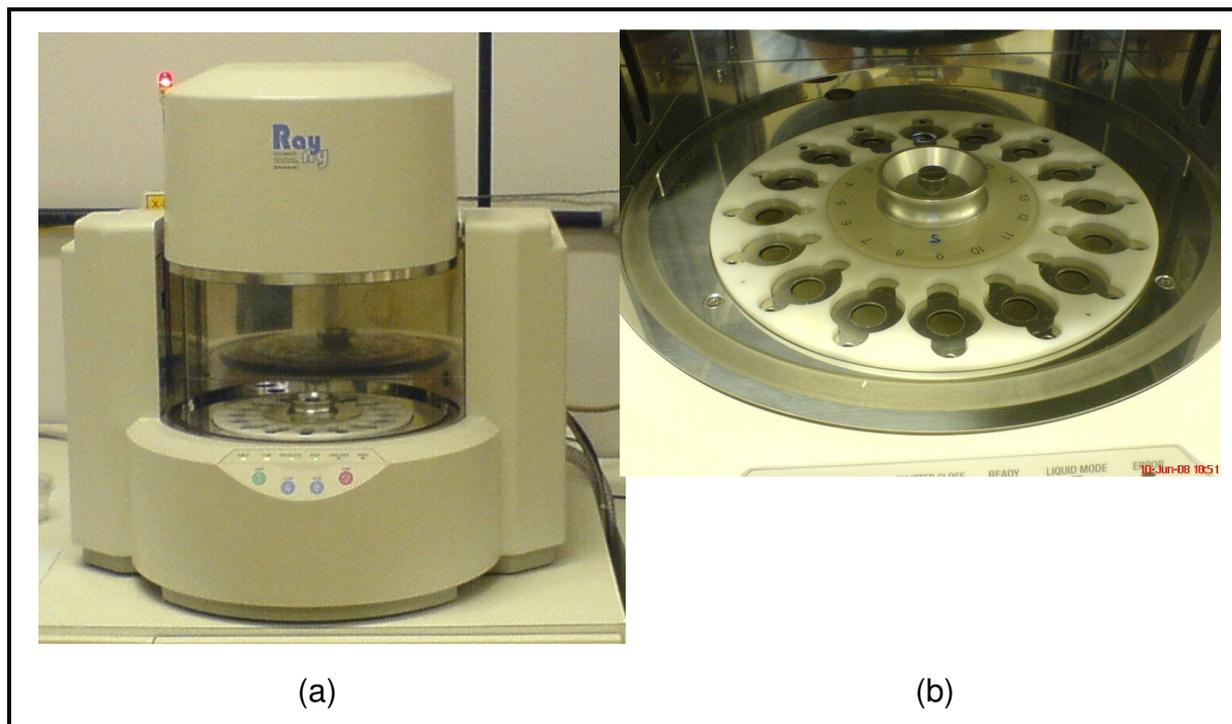


Figura 8: Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, Shimadzu, modelo EDX-800HS (a) e suporte de amostras (b).

3.2.4.2 Espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS).

A espectroscopia de absorção atômica em chama foi empregada na determinação de ouro nos seguintes experimentos: i) experimentos envolvendo variação de temperatura na análise da fase aquosa. O teor de ouro sorvido foi calculado pela diferença entre a concentração medida antes (C_i) e após a extração (C_f); ii) nos experimentos relativos à determinação da isoterma de adsorção na determinação de ouro na fase aquosa e na determinação do ouro sorvido na EPU após reextração com tiouréia $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol 10%. A solução de reextração foi evaporada, retomada para $0,025 \text{ L}$ com uma solução de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e submetida a determinação de ouro por FAAS. A concentração de ouro foi determinada através da curva analítica média ($n=6$) expressa por $A = 0,0420 [\text{Au } \mu\text{g g}^{-1}] + 0,0119$ ($r = 0,9982$), obtida utilizando-se soluções padrões de Au na faixa de concentração de 0 a $15 \mu\text{g g}^{-1}$. O valor do limite de detecção ($3\sigma_{y/x}/a$) obtido foi $0,2072 \mu\text{g g}^{-1}$, onde $\sigma_{y/x}$ é o desvio padrão dos coeficientes lineares das curvas levantadas e a é a média dos coeficientes angulares das respectivas curvas (MILLER e MILLER, 1994). O limite de quantificação ($10 \sigma_{y/x}/a$) encontrado foi de $0,6905 \mu\text{g g}^{-1}$. As características do método, bem como os parâmetros da medida estão relacionados na tabela 12.

Tabela 12: Características analíticas da determinação de ouro em meio de HCl 0,3 mol L⁻¹ por FAAS.

Características	Valores
Sensibilidade de calibração, A g µg ⁻¹	0,0420 ± 0,0037
Limite de Detecção, µg g ⁻¹	0,2072
Limite de Quantificação, µg g ⁻¹	0,6905
Intervalo linear, µg g ⁻¹	0-15
Parâmetros da medida	
Comprimento de onda (λ), nm	242,8
Fenda, nm	0,5
Correção de background	Sim
Meio	K 2.000 µg g ⁻¹ / HCl 0,24 mol L ⁻¹

3.2.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi empregado para caracterização da estrutura química da EPU e também para avaliar possíveis deslocamentos das bandas referentes ao grupamento éter e ao grupamento uretano da EPU após o processo de sorção do Au. Os espectros de infravermelho foram obtidos pela técnica da pastilha de brometo de potássio, na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica, usando-se elétrons retroespalhados foi empregada com o objetivo de avaliar as possíveis alterações na morfologia da espuma de poliuretano provocadas pelo contato com HCl 0,3 mol L⁻¹ e /ou pela sorção de ouro na mesma.

Pequenas quantidades de amostras de EPU foram depositadas sobre fitas de carbono fixadas ao suporte do equipamento. Em seguida, as amostras de EPU sem tratamento e as lixiviadas com HCl 0,3 mol L⁻¹ (branco do processo de sorção) foram metalizadas com ouro, enquanto que as amostras de EPUs carregadas com ouro não foram metalizadas.

3.2.4.5 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi empregada com o objetivo de identificar a fase cristalina presente na superfície da EPU após processo de sorção de ouro, cuja presença foi revelada através da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras de EPU foram acomodadas em suporte de vidro, utilizando solução alcoólica de breu para fixação. Após a secagem foram submetidas à medida por difração de raios X.

As medidas foram realizadas na linha $\text{CuK}\alpha$, velocidade de varredura de $4^\circ/\text{minuto}$ e com ângulo 2θ variando de 5° à 80° . O tubo foi operado a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.3 Resultados e Discussão

As características físico-químicas da sorção de ouro de meio ácido clorídrico em espuma de poliuretano do tipo poliéter marca Scotch Brite™ da 3M foram experimentalmente estabelecidas. Os parâmetros investigados foram: massa de EPU, concentração ácida e de ácido clorídrico, cinética de sorção, efeito da variação de temperatura e isoterma de sorção (Langmuir e Freundlich). Os experimentos foram realizados conforme o procedimento geral descrito no item 3.2.3.1 e representado no fluxograma da figura 6. Adicionalmente, ainda foram realizados estudos de reextração e de interferentes, a caracterização da estrutura química da EPU e a avaliação da morfologia antes e após o processo de sorção de ouro. O controle químico-analítico do ouro e dos demais elementos metálicos foi realizado por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva ou por espectroscopia de absorção atômica em chama, conforme a necessidade.

3.3.1 Caracterização da espuma de poliuretano da marca Scotch Brite™ da 3M

3.3.1.1 Análise da EPU por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Neste trabalho foi utilizada uma espuma de poliuretano comercial destinada a limpeza doméstica de modo geral com poucas informações disponíveis sobre a estrutura química da mesma. Segundo dados da literatura referentes à estrutura das espumas flexíveis convencionais destinadas a fabricação de esponjas consideram que, geralmente, as mesmas são à base de poliálcool do tipo poliéter, obtidas a partir da reação da glicerina e óxido de propileno, podendo apresentar teores de óxido de etileno variáveis de até 15% no caso das espumas macias (VILAR, 2002). Segundo Ferreira (2003) o isocianato mais usado na fabricação das EPUs, de modo geral, é o tolueno diisocianato (TDI), na forma de uma mistura contendo 80/20 ou 65/35 dos isômeros 2,4 e 2,6 TDI.

O FTIR foi empregado para avaliar a estrutura química da EPU e também para identificar possíveis deslocamentos das bandas referentes ao grupamento éter e ao grupamento uretano da EPU após a sorção de Au. A figura 9 mostra os espectros de FTIR da EPU (EPU), da EPU lixiviada com HCl 0,3 mol L⁻¹ (EPU/ H⁺) e da EPU carregada com 25 mg Au/g EPU (EPU/ Au).

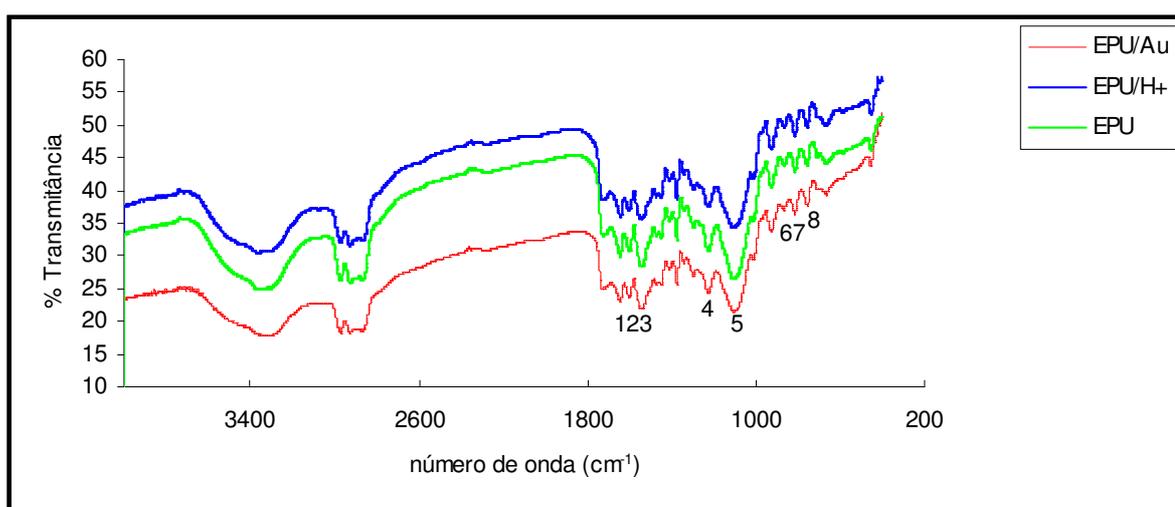


Figura 9: Espectro de infravermelho da EPU em pastilha de KBr: EPU (EPU), EPU lixiviada com HCl 0,3 mol L⁻¹ (EPU/ H⁺) e EPU carregada com 25 mg Au/g EPU (EPU/Au).

A tabela 13 mostra as principais bandas identificadas nos espectros FTIR da EPU, EPU/HCl e EPU/Au. A caracterização da estrutura da EPU revelou em todos os espectros bandas de amida I da ligação uretânica em 1.645 cm^{-1} atribuída ao ν (C=O) e da banda de amida II da ligação uretânica em 1.545 cm^{-1} , característica da δ (N-H). Os resultados mostraram que a EPU analisada, possivelmente se trata de um poliéter caracterizado pela banda em torno 1.104 cm^{-1} atribuída ao ν (C-O-C); as bandas em 868 e 815 cm^{-1} atribuídas à γ C-H, características da deformação angular 3H adjacentes em anéis 1,3-dissubstituído, e a banda em 758 cm^{-1} característica da deformação angular de 4H adjacentes em anéis 1,2-dissubstituído indicam provavelmente uma EPU a base de difenil metano diisocianato (MDI).

Não foram observados deslocamentos significativos das bandas relativas à amida e éter nos espectros da EPU lixiviada com HCl $0,3\text{ mol L}^{-1}$ (EPU/HCl) bem como da EPU carregada com Au, em relação as mesmas bandas identificadas no espectro da EPU não carregada.

Tabela 13: Principais bandas identificadas nos espectros de FTIR da EPU, EPU/H⁺ e EPU/Au (BARBOSA, 2007).

Banda	Freqüência, cm^{-1} EPU/ EPU-H ⁺ /EPU-Au	Faixa cm^{-1}	Atribuição	Comentários
1	1.645	1.680-1.630	ν C=O	Banda de Amida I. Observada para o caso de compostos associados, como ocorre no estado sólido.
2	1.602	1.625-1.590	ν C=C	Benzeno e derivados
3	1.545/1.545/1.538	1.570-1.515	δ NH	Banda de Amida II. Forma s-trans, na fase sólida ou líquida.
4	1.226	1.280-1.150	ν C _{Ar} -N	Amina secundária aromática
5	1.104/1.108/1.105	1.150-1.060	ν C-O-C	Banda larga típica.
6	868	880-830	γ C-H	3H adjacentes em anéis benzeno 1,3-dissubstituído
7	815	820-765	γ C-H	3H adjacentes em anéis benzeno 1,3-dissubstituído
8	758	770-735	γ C-H	Deformação angular de 4H adjacentes em benzeno 1,2-dissubstituído

3.3.1.2 Análise da EPU por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após a sorção de ouro.

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para avaliar a morfologia e também possíveis alterações decorrentes da exposição ao HCl e/ou sorção de ouro na espuma de poliuretano. A figura 10 apresenta as micrografias das superfícies das EPUs nas seguintes condições: um corte da EPU comercial marca Scotch-Brite em estado original (a); EPU triturada e lixiviada com HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (b); e as imagens obtidas com aumento de 100 (c) vezes e 500 (d) vezes da EPU carregada com 25 mg Au/g . A micrografia obtida (Figura 10-a) confirma que a EPU avaliada apresenta uma estrutura com células abertas de geometria quase esférica, à semelhança das EPUs flexíveis convencionais. Não foi observada alteração na superfície da EPU triturada e lixiviada com HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 10-b). Na micrografia da EPU obtida após o processo de sorção de ouro pode ser observada a presença de uma fase cristalina na superfície da EPU (Figuras 10-c e d).

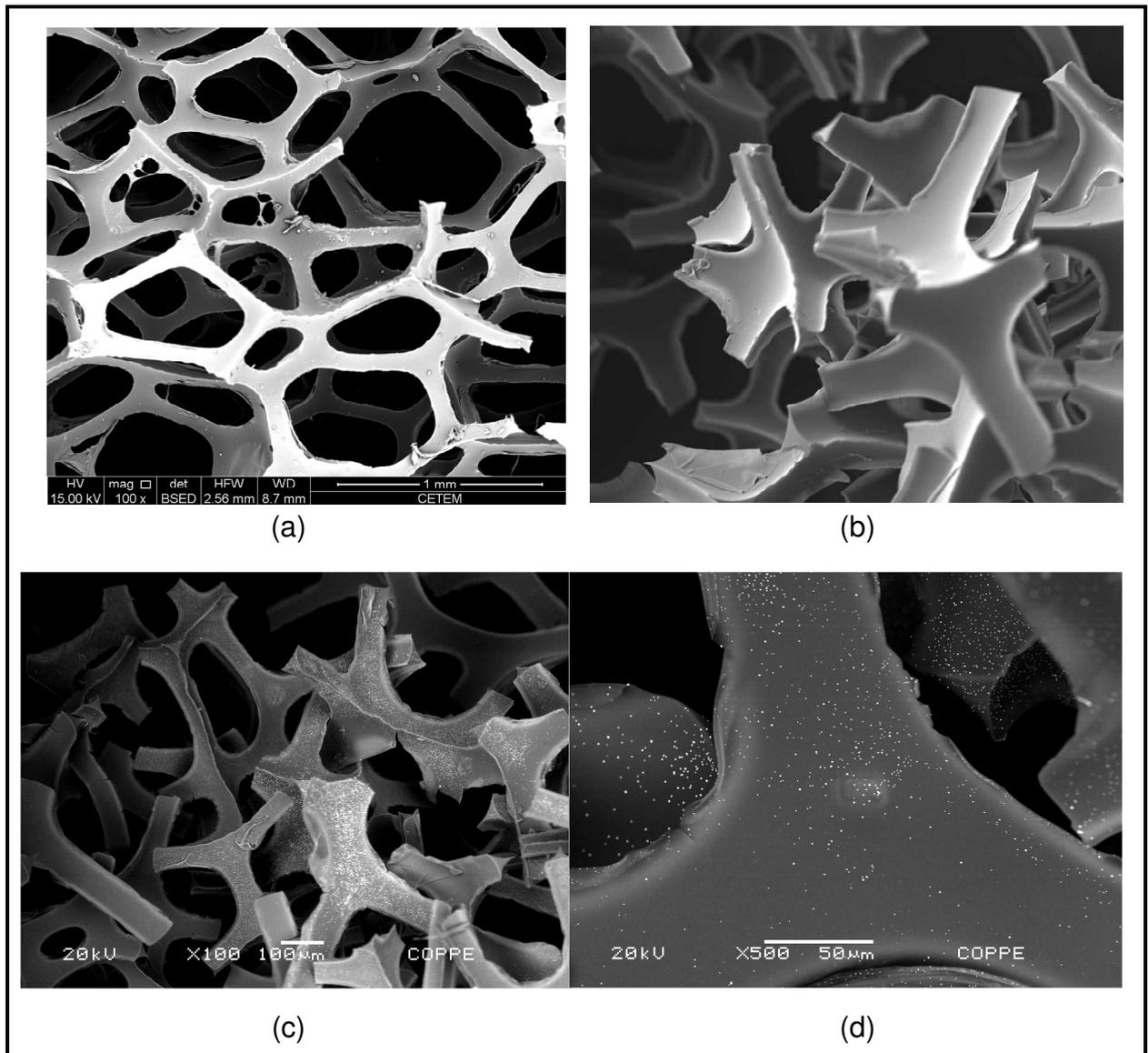


Figura 10: Micrografias de MEV das superfícies da espumas de poliuretano obtidas por emissão de elétrons retroespalhados: a) EPU original, b) EPU triturada e lixiviada com $\text{HCl } 0,3 \text{ mol L}^{-1}$, c) EPU carregada com 25 mg Au/g ($\times 100$) e d) EPU carregada com 25 mg Au/g ($\times 500$).

Foi realizada a análise da fase cristalina observada na micrografia na superfície da EPU por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). As áreas (1) e (2) foram medidas e os espectrogramas de FRX são apresentados na figura 11. Como pode ser observado, a análise da área com material depositado (1) mostra elevada intensidade de sinal na linha característica do ouro comparada à análise da área sem material depositado (2), indicando a presença de Au no composto cristalino observado.

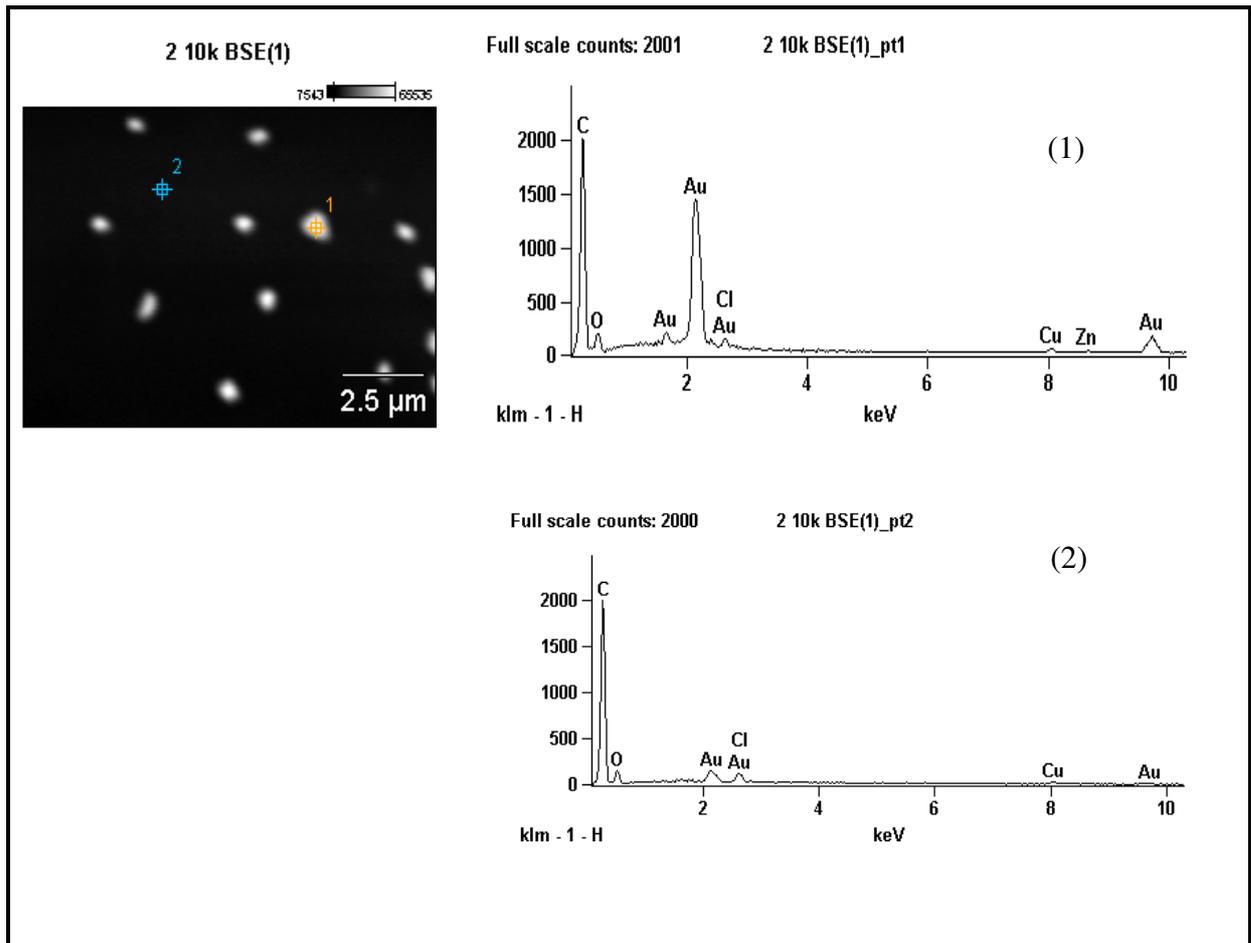


Figura 11: Análise por EDXRF da fase cristalina apresentada na superfície da EPU após processo de sorção: (1) Área com composto cristalino depositado e (2) Área sem composto cristalino depositado.

3.3.1.3 Identificação da fase cristalina formada na superfície da EPU após processo de sorção por difração de raios X.

Com base nos dados da literatura (Capítulo II, seção 2.2.3), supõe-se que a sorção de Au(III) em EPU não carregada deve ocorrer pela formação do complexo de associação iônica entre os sítios protonados (grupos éter e/ ou uretano) da EPU e o íon complexo tetracloroaurato $[\text{AuCl}_4]^-$. Entretanto, as micrografias obtidas após o processo de sorção de Au(III) revelaram a presença de um composto cristalino distribuído de maneira uniforme na superfície da EPU. A análise da fase cristalina por EDX revelou tratar-se de um composto de ouro. Desta forma, 25 mL de uma solução contendo 1003 μg de Au em meio de HCl 0,3 mol L^{-1} foi extraída com 0,0402g de EPU conforme o procedimento geral descrito na seção 3.2.3.1. Após filtração o material foi desagregado e preparado para medida por DRX (seção 3.2.4.5). A extração foi realizada em duplicata e as replicatas foram chamadas de a e b. As medidas da amostra (a) foram realizadas após 24 horas e 9 meses e da amostra (b) após 13 meses e os resultados são mostrados na figura 12. Os difratogramas de raios X indicam que a estrutura cristalina presente na superfície da EPU é composta de ouro metálico. A figura 13 mostra a foto de uma pastilha de EPU carregada com Au (25 mg g^{-1}), 13 meses após o seu preparo, na qual Au metálico pode ser visto a olho nu.

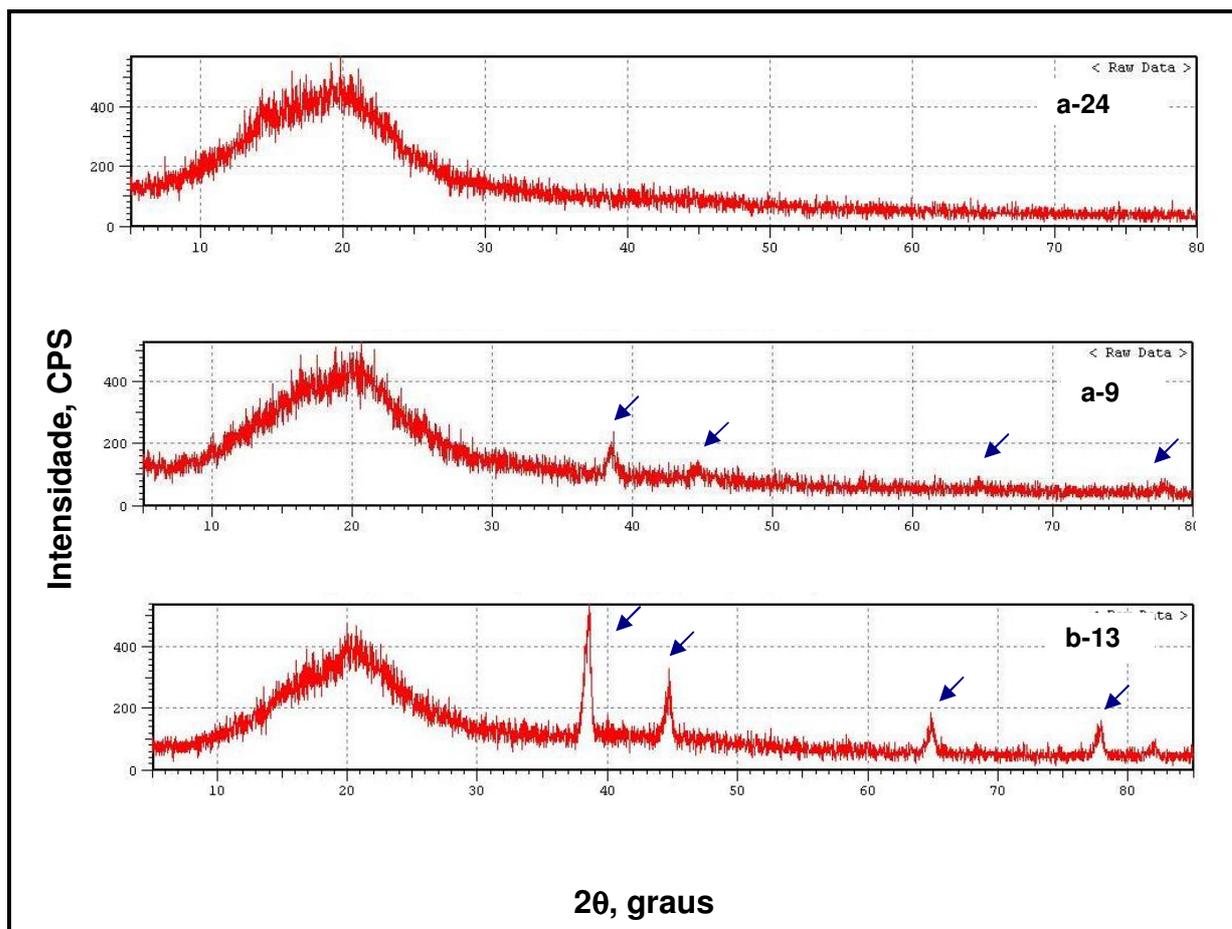


Figura 12: Difratograma de raios X da EPU carregada com ouro (25 mg g^{-1}) obtido em um período de 24 horas (a-24), 9 meses (a-9) e 13 meses (b-13) após o processo de extração: Au (cartão ASTM 4-0784 - sistema cristalino: cúbico).

Os resultados obtidos indicam que o íon complexo $[\text{AuCl}_4]^-$ foi reduzido na espuma de poliuretano. Esta constatação é inédita, pois não existem relatos na literatura a respeito da redução de Au ou mesmo de outros metais preciosos na superfície da EPU. O ouro no seu estado elementar é quimicamente estável, entretanto, seus compostos são facilmente reduzidos, tanto que um dos principais métodos de separação de Au se utiliza da precipitação redutiva através da adição de compostos orgânicos, tais como ácido fórmico ($E^0 = -0,20 \text{ V}$), ácido oxálico ($E^0 = -0,49 \text{ V}$) ou ácido ascórbico.

Considerando que o mecanismo de adsorção de Au em carvão de meio ácido clorídrico envolve a redução, em meio aquoso, de Au(I) ou Au(III) a ouro metálico na superfície do carvão e que os elétrons de redução são fornecidos pelo carvão ativado conforme descrito pela semi-reação 18 (MARSDEN e HOUSE, 2006):



$$E^0 = 0,21 \text{ V}$$

Considerando a semi-reação de redução do $AuCl_4^-$ em meio aquoso:



$$E^0 = 1,00 \text{ V}$$

A redução em meio aquoso de Au(III) a ouro metálico no carvão é provavelmente descrita pela reação 20:



$$E = 1,2 \text{ V}$$

Com base nos dados da redução de ouro na superfície do carvão, e considerando que a EPU apresenta uma estrutura rica em carbono, composta principalmente por grupos funcionais poliéteres formados por unidades poliméricas distintas a base de óxido de etileno (H_2COCH_2), propileno ($H_2COCHCH_3$) e o grupo uretano ($R'NHCOOR$), provavelmente a redução de Au(III) a Au metálico ocorrerá via oxidação do carbono, à semelhança do mecanismo de sorção verificado para o carvão ativado. Adicionalmente, considerando a redução do Au(III) com ácido fórmico, na qual o C(II) é oxidado a C(IV) (MESSERSCHMIDT et al., 2000) supõe-se, no caso da EPU, que a redução deve ocorrer preferencialmente nos carbonos que apresentam números de oxidação mais baixos, como por exemplo, os carbonos ligados aos oxigênios da porção poli (óxido de etileno e propileno) da espuma devido a maior disponibilidade de elétrons.

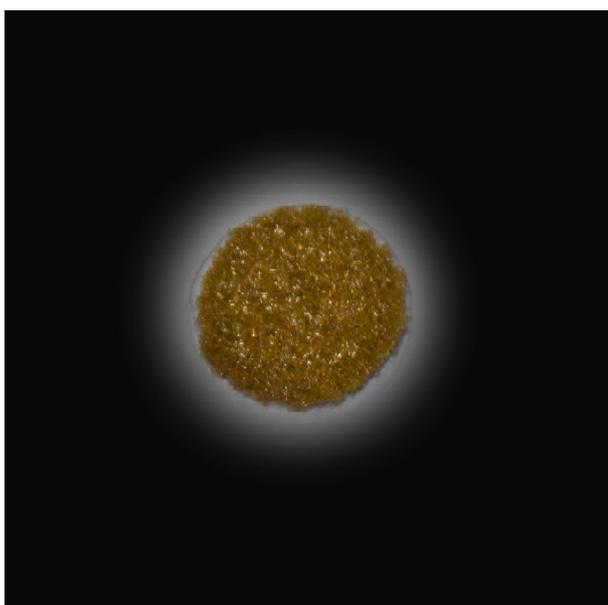


Figura 13: Fotografia da pastilha carregada com Au 25 mg g^{-1} tirada 13 meses após o processo de sorção de Au, na qual Au metálico pode ser identificado a olho nu.

3.3.2 Características físico-químicas de sorção do sistema Au-HCl/EPU

3.3.2.1 Efeito da massa de EPU no sistema de sorção.

A quantidade adequada de EPU foi avaliada através da extração de soluções contendo $5,08 \times 10^{-4}$ mols de Au em meio de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ em um volume de $0,025 \text{ L}$, por 30 minutos, com variação da massa de EPU de 5 à 120 mg. A extração e determinação de Au por EDXRF foi realizada de acordo com o procedimento geral (seção 3.2.3.1). A intensidade do sinal de fluorescência do Au sorvido na EPU permaneceu linear e constante dentro da faixa de massa avaliada. Desta forma, uma massa de $0,040 \text{ g}$ de EPU foi selecionada para ser utilizada em todos os experimentos, considerando-se a obtenção de uma pastilha de EPU homogênea com diâmetro de $1,3 \text{ cm}$, visando obter um aproveitamento máximo do feixe incidente de raios X (10 mm colimador) na irradiação da pastilha de Au-EPU, como mostrado na figura 14.



Figura 14: Fotografia da pastilha carregada com Au contra o feixe incidente de raios X.

3.3.2.2 Efeito da acidez na sorção de ouro.

O efeito da acidez foi avaliado após extrações de soluções contendo $2,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Au(III) em meio de NaCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, por 30 minutos, com 0,040 g de EPU, conforme descrito no procedimento geral (seção 3.2.3.1). O ajuste de pH foi realizado na faixa de 0 a 2 através da adição adequada de HNO_3 e nos pH 4 e 7 com adição de tampão ácido acético/acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e tampão fosfato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

De acordo com os resultados mostrados na figura 15, a intensidade do sinal de fluorescência do ouro adsorvido na EPU foi máxima e manteve-se constante na faixa de pH de 0 a 2, sendo a sorção da espécie $[\text{AuCl}_4]^-$ em EPU dependente da acidez e, provavelmente, nesta faixa de acidez, o mecanismo de troca aniônica tipo base fraca e formação de par iônico entre os sítios protonados da EPU e o íon complexo tetracloroaurato sejam preponderantes. Entretanto, observa-se uma redução no rendimento de sorção em pH acima de 2, o que pode ser atribuído a não formação do par iônico entre o Na^+ e o íon complexo tetracloroaurato, provavelmente devido a efeito estérico e também a desprotonação dos sítios ativos da EPU. Pode-se concluir também que o mecanismo de sorção por cátion quelação não se aplica ao sistema Au-HCl/EPU.

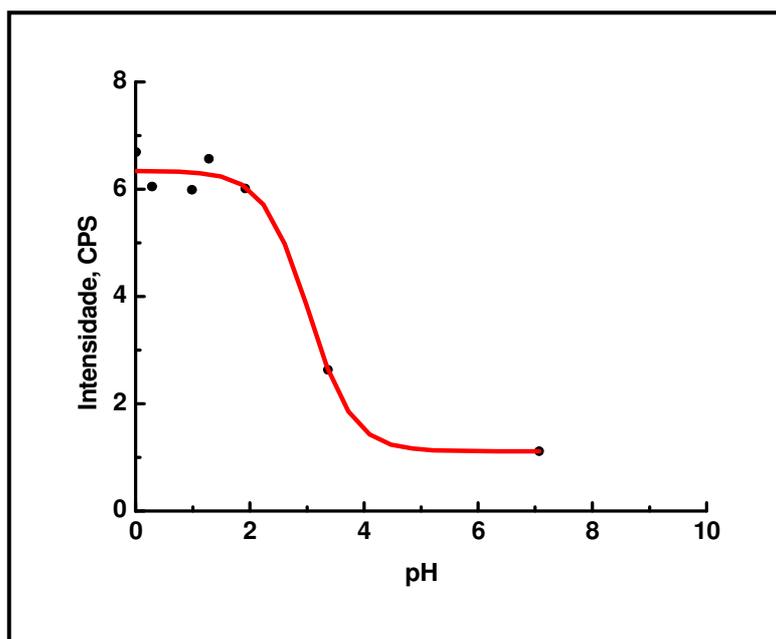


Figura 15: Influência da acidez na sorção de ouro. Condições: massa EPU= 0,040 g, $[\text{Au}] = 2,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e vol.= 0,025 L.

Tendo em vista que a sorção máxima de Au foi obtida entre pH 0-2, o efeito da concentração de HCl foi avaliado nesta faixa de acidez. Assim sendo, 25 mL de soluções contendo $2,03 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Au(III) em meio de HCl na faixa de concentração de 0,01-1,00 mol L⁻¹ foram extraídas durante 30 minutos, após adição de 0,040 g de EPU, seguindo o procedimento geral (seção 3.2.3.1). A intensidade do sinal de fluorescência do ouro adsorvido na EPU, tal como no estudo anterior, foi máxima e manteve-se constante dentro da faixa de concentração avaliada.

Segundo BASHAMMAKH et al. (2009) em pH ácido, a elevada retenção de espécies de ouro (III) pela EPU é provavelmente atribuída à protonação de seus grupos quelantes (ligações éter e/ou de uretano), de acordo com os seus valores de pKa de 3 e 6, respectivamente. Portanto, a sorção de ouro de solução de HCl é favorecida pela formação do complexo de associação iônica entre o íon complexo tetracloroaurato, [AuCl₄]⁻ e a EPU protonada. O mecanismo sugerido pode explicar os resultados obtidos na faixa de acidez avaliada (pH 0-2), pois, neste caso, os mencionados grupos da EPU foram protonados, tendo o sistema atingido as condições requeridas para a extração, e conseqüentemente, nenhuma variação (aumento ou diminuição) na sorção de ouro pela EPU foi observada. Assim, uma concentração de 0,3 mol L⁻¹ de HCl foi escolhida para ser utilizada nas etapas seguintes do trabalho.

3.3.2.3 Cinética de sorção.

A velocidade com a qual um soluto (solvato) em solução é transferido para uma fase sólida (sorvente) é principalmente controlada por três processos: a difusão ou transferência de massa do soluto da solução para a camada fluídica que circunda a partícula do sorvente, a difusão no filme ou difusão do soluto na interface entre as fases líquida e sólida e a sorção do soluto nas superfícies internas do sólido. Geralmente, a sorção do soluto nos sítios da superfície interna ocorre quase que instantaneamente e tem pouca ou nenhuma influência no processo de sorção. Já a transferência de massa do soluto da solução para a camada de fluido ao redor da partícula de EPU poderá ocorrer um pouco devagar, mas é estimulada pela agitação mecânica ou manual do sistema de sorção. Desta maneira a difusão do soluto através da superfície do sorvente ou difusão no filme, geralmente é o fator limitante (FERREIRA, 2003).

A dependência da sorção de Au(III) com o tempo foi estudada pela variação do tempo de contato de 0,25 à 20 min. O experimento foi realizado a 25 °C, utilizando-se 0,025L de uma solução contendo $2,03 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Au(III) em meio de ácido clorídrico 0,3 mol L⁻¹. Os demais parâmetros otimizados foram mantidos constantes e o experimento realizado conforme o procedimento geral (seção 3.2.3.1).

O efeito do tempo de agitação na sorção de ouro é apresentado na figura 16, onde C_{Au} é a concentração de ouro (mol L⁻¹) na solução após a sorção pela EPU. O sistema de sorção mostrou uma cinética rápida, sendo o equilíbrio atingido dentro de 2 minutos de agitação. A concentração de Au(III) sorvida no equilíbrio por unidade de massa de EPU foi de $(1,22 \pm 0,05) \times 10^{-2}$ mmol g⁻¹ (média das concentrações de Au sorvido na EPU obtidas experimentalmente após 2 min. de extração). Um tempo de agitação de 15 min foi estabelecido como apropriado para garantir máxima extração.

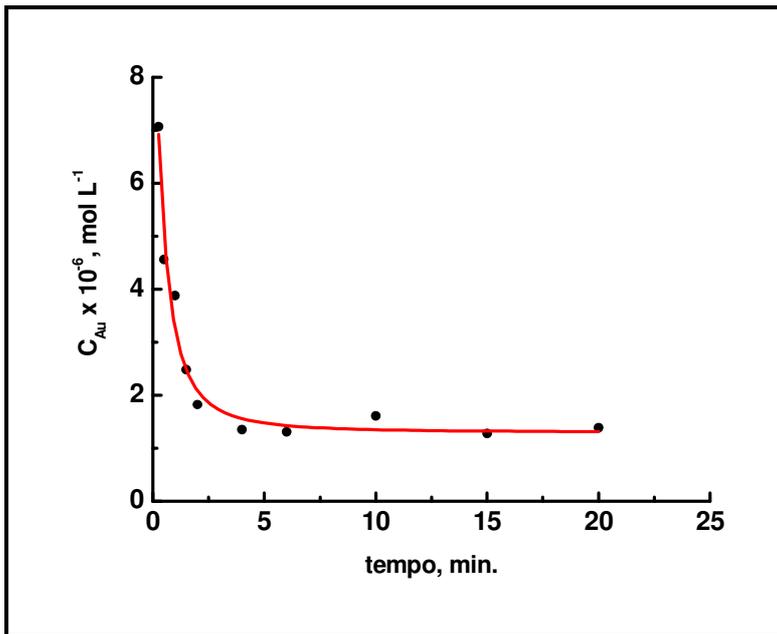


Figura 16: Efeito do tempo de agitação no sistema de sorção Au-HCl/EPU. Condições: massa EPU= 0,040 g, $[Au]= 2,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[HCl]= 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e vol.= 0,025 L.

Os dados obtidos para a sorção de Au pela EPU em um intervalo de tempo de 20 min foram analisados segundo os modelos cinéticos de primeira ordem (Lagergren), de segunda ordem e de difusão intrapartícula. No intervalo de tempo avaliado os dados não se ajustaram ao modelo cinético de primeira ordem, entretanto foram aplicados com sucesso ao modelo cinético de segunda ordem e de difusão intrapartícula.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é expresso pela equação 9 (HO e MCKAY, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq. 9}$$

onde q_e (mol.g^{-1}) é a quantidade de Au adsorvida no equilíbrio, q_t é a quantidade de ouro adsorvida no tempo t e k_2 ($\text{g min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

t/q_t versus t é apresentado na figura 17. A constante de velocidade k_2 é determinada a partir do coeficiente angular e linear da reta obtida e a quantidade de Au adsorvida no equilíbrio q_e é calculada pelo inverso do coeficiente angular. Os valores encontrados foram de $(4,98 \pm 0,02) \times 10^2 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $(1,25 \pm 0,07) \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

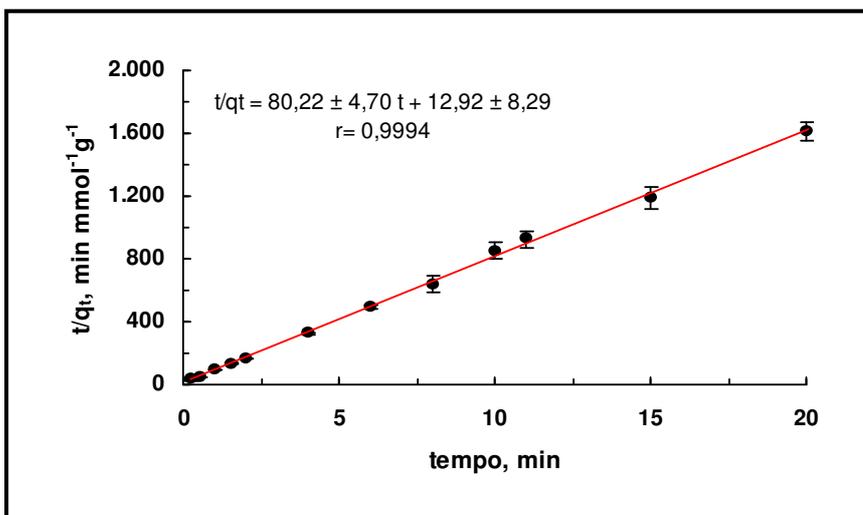


Figura 17: Aplicação do modelo cinético pseudo-segunda ordem ao sistema de sorção Au-HCl/EPU. Condições: massa EPU= 0,040 g, [Au] $2,03 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, [HCl] 0,3 mol L⁻¹ e vol.= 0,025 L.

O modelo de Weber e Morris (FARAG et al., 2007) também foi aplicado aos resultados obtidos nos experimentos de cinética de sorção, com o objetivo de confirmar a difusão intrapartícula como parte do processo de sorção (processo de absorção). A equação 10 descreve este modelo.

$$q_t = R_d \sqrt{t} \quad \text{Eq. 10}$$

onde R_d (mol g⁻¹ min^{1/2}) é a constante de transporte intraparticular e t (min) é o tempo.

O gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ (figura 18), construído a partir dos dados levantados nos experimentos de cinética de sorção, apresenta coeficiente de correlação > 0,9 até 1,5 min., indicando uma boa correlação entre q_t e $t^{1/2}$.

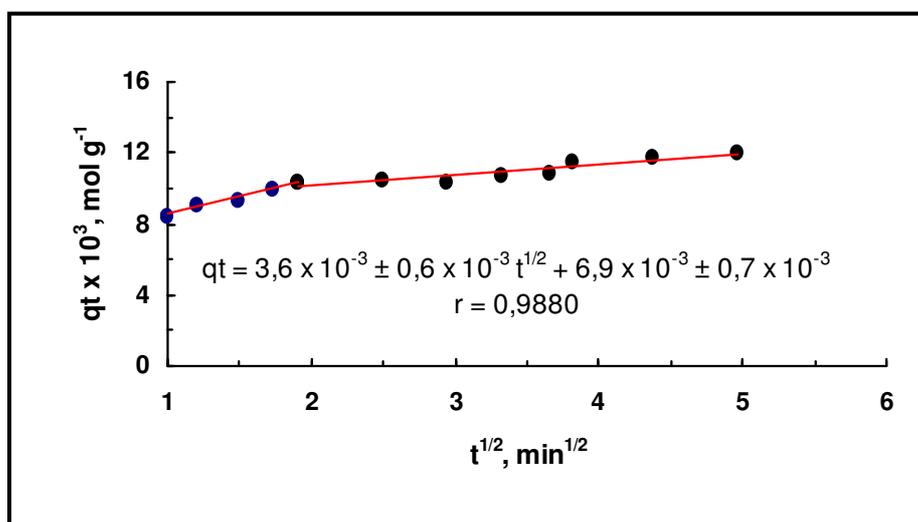


Figura 18: Aplicação do modelo de cinético de difusão intraparticular ao sistema de sorção Au-HCl/EPU. Condições: massa EPU= 0,040 g, [Au] $2,03 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, [HCl] 0,3 mol L⁻¹ e vol.= 0,025 L.

Na tabela 14 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos três modelos.

Tabela: 14 Comparação entre as constantes de velocidade, q_e calculada e coeficiente de correlação linear associados aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens e difusão intrapartícula.

Pseudo-primeira ordem		
r	$q_e \times 10^{-3} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
0,9826	$5,27 \pm 3,19$	$1,27 \pm 0,48$
Pseudo-segunda ordem		
r	$q_e \times 10^{-2} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$k_2 \times 10^2 \text{ (g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$
0,9994	$1,25 \pm 0,07$	$4,98 \pm 0,02$
Difusão intrapartícula		
r	$Rd.10^{-2} \text{ (mmol g}^{-1} \text{ min.}^{-1/2}\text{)}$	
0,9880	$0,36 \pm 0,06$	

Comparando-se os valores dos coeficientes de correlação (r) dos três modelos, o maior valor observado foi para o modelo de pseudo-segunda ordem, o que indica que este modelo é o que melhor se ajusta a cinética do processo de sorção de Au(III) em EPU. O valor de q_e calculado segundo este modelo encontra-se muito próximo do valor obtido experimentalmente de $(1,22 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$, reforçando a evidência acima. A cinética de pseudo-segunda ordem, por sua vez, presume adsorção química. O valor de q_e $(5,27 \pm 3,19) \times 10^{-3} \text{ mmol g}^{-1}$ encontrado através do modelo de pseudo-primeira ordem está muito distante do valor estimado, indicando que este modelo não está adequado para o sistema estudado. A curva linear obtida no modelo intraparticular apresentou boa correlação entre q_t e $t^{1/2}$ e coeficiente linear > 0 , o que segundo a literatura (CAVALCANTI, 2007) indica que parte do fenômeno global de sorção tem relação com a transferência entre partículas e também que este não é o único mecanismo limitante da velocidade de sorção. Visto que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem também mostrou excelente correlação, conclui-se que ambos os fenômenos de quimissorção e de difusão intraparticular são de importância para o sistema estudado.

3.3.2.4 Efeito da variação de temperatura no sistema de sorção

O efeito da temperatura na sorção do íon complexo tetracloroaurato, $[AuCl_4]^-$, em EPU foi avaliado através da extração de soluções contendo $2,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Au (III) nas condições otimizadas, variando-se a temperatura em uma faixa de 393 a 368 K. As variações de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram calculadas usando a equação de Van't Hoff (eq. 11).

$$\log K_c = \frac{-\Delta H}{(2,303RT)} + \frac{\Delta S}{(2,303R)} \quad \text{Eq. 11}$$

onde, R é a constante dos gases ($8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura em K e K_c é a constante de equilíbrio do sistema de sorção Au-HCl/EPU. A constante K_c pode ser expressa pela relação de dependência entre a fração do soluto sorvida na espuma (Fe) e a fração remanescente na fase aquosa (1-Fe), a qual é obtida experimentalmente através da determinação do percentual de extração (%E) do ouro sorvido na EPU, a cada temperatura estudada, conforme a equação 12:

$$K_c = \frac{(Fe)}{(1-Fe)} = \frac{(\%E)}{(100-\%E)} \quad \text{Eq. 12}$$

A figura 19 mostra a curva linear obtida a partir do gráfico $\log K_c$ versus o inverso da temperatura ($1/T$). Os valores numéricos de ΔH e ΔS foram calculados a partir do coeficiente angular e linear, respectivamente, conforme a equação 11.

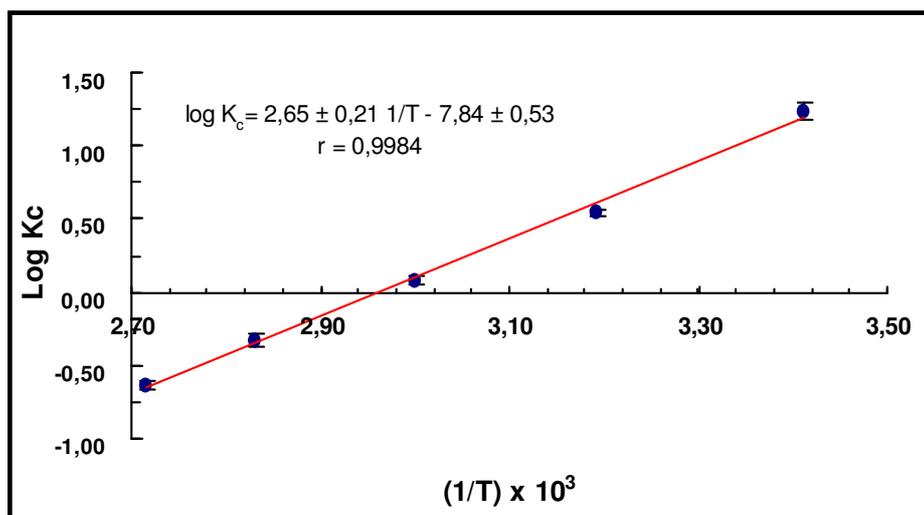


Figura 19: Efeito da variação de temperatura no sistema de sorção Au-HCl/EPU. Condições: Massa EPU= 0,040g, $[Au]= 2,03 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[HCl]= 0,3 \text{ mol L}^{-1}$, vol.= 0,025 L e t= 30 min.

A energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada a partir das equações 13 e 14:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. 13}$$

$$\Delta G = RT \ln K_c \quad \text{Eq. 14}$$

Os valores numéricos de ΔG obtidos para ambas as equações 13 e 14 são concordantes um com o outro. Os valores calculados para os parâmetros termodinâmicos do sistema encontram-se na tabela 15.

Tabela: 15 Parâmetros termodinâmicos da sorção do íon complexo tetracloroaurato em espuma de poliuretano.

T, K	Extração (E) %	Coefficiente de Distribuição D	Constante de Equilíbrio K_s	ΔG , kJ mol^{-1}	ΔH , kJ mol^{-1}	ΔS , $\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
293	94 ± 1	9.840	17,1	-6,9	-51 ± 1	$-0,150 \pm 0,003$
313	78 ± 1	2.200	3,5	-3,3		
333	55 ± 1	760	1,2	-0,55		
353	32 ± 3	290	0,47	2,2		
368	19 ± 1	140	0,23	4,5		

Os valores de ΔH e ΔS , calculados a partir dos coeficientes angular e linear da curva linear construída, e de ΔG obtidos para a temperatura de 293 K foram de -51 kJ mol^{-1} , $-0,150 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-6,9 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente, para a sorção de Au(III) em EPU. Os valores decrescentes do coeficiente de distribuição (D) e da constante de equilíbrio (K_c) com o aumento da temperatura, indicam um processo mais favorecido a baixas temperaturas. Os valores negativos de ΔH e ΔG refletem um comportamento exotérmico e espontâneo do processo de sorção. Enquanto que o valor numérico obtido para ΔH de $51 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ indica uma sorção do tipo química, visto que a variação da entalpia relacionada a sorção física é menor do que 25 kJ mol^{-1} (valor absoluto). Este fato sustenta a hipótese de que a ligação formada entre o $[\text{AuCl}_4]^-$ e a EPU é do tipo associação iônica. Adicionalmente a variação de entropia negativa encontrada para o sistema revela que o grau de liberdade do íon complexo tetracloroaurato é mais restrito na EPU do que na solução.

3.3.2.5 Recuperação de ouro da espuma de poliuretano

A reextração de ouro sorvido na espuma de poliuretano foi avaliada em diferentes meios, após a sorção de $5,1 \times 10^{-3}$ mol de Au em 0,040 g de EPU. Os experimentos foram realizados nas condições ótimas estabelecidas conforme o procedimento geral (seção 3.2.3.1). Após o processo de extração, as espumas foram separadas da fase aquosa utilizando sistema de filtração a vácuo e transferidas novamente para tubos de extração de 0,05 L segundo o procedimento ilustrado na figura 6. Diferentes soluções de reagentes foram adicionadas a EPU contendo ouro sorvido, para verificar a eficiência de recuperação. Após 30 minutos de agitação mecânica, as amostras de EPU com o ouro remanescente foram submetidas a análise por fluorescência de raios X. Padrões de calibração sólidos de ouro (III) sorvido na EPU foram preparados, em triplicata, através da extração de solução de ouro contendo $5,08 \times 10^{-4}$ mol em 25 mL de HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ para medida comparativa do teor de ouro remanescente na EPU. De acordo com dados da literatura, Au(III) é eluído do sistema Au-HCl/EPU com KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (OLESCHUK; CHOW, 1996) e do sistema Au-KSCN/EPU com NaOH 1 mol L^{-1} , NH_4OH 1 mol L^{-1} ou acetona (MOAWED, 2008). Portanto, foi avaliada a recuperação de Au(III) com água bidestilada, acetona 50%, etanol 50 e 95%, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de etanol 50%, NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de etanol 50%, KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de etanol 50%, tiouréia $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e tiouréia $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de etanol 10% e 20%. A tabela 16 apresenta os resultados obtidos para a recuperação de ouro da EPU através da extração com os reagentes selecionados.

Tabela 16: Rendimento de recuperação de ouro da EPU utilizando-se reagentes diversos.

Reagente	% Recuperação
H_2O	<i>Não reextraído</i>
$NaOH$ 0,1 mol L ⁻¹ / Etanol 50%	8
KCl 0,5 mol L ⁻¹	15
NH_4OH 0,1 mol L ⁻¹ / Etanol 50%	29
Etanol 50%	35
NH_4OH 0,1 mol L ⁻¹	40
Acetona 50%	41
$NaOH$ 0,1 mol L ⁻¹	64
$Na_2S_2O_3$ 0,1 mol L ⁻¹	67
Etanol 95%	72
Tiouréia 0,1 mol L ⁻¹	93
$Na_2S_2O_3$ 0,1 mol L ⁻¹ / Etanol 50%	94
Tiouréia 0,1 mol L ⁻¹ / Etanol 10%	97
Tiouréia 0,1 mol L ⁻¹ / Etanol 20%	>97

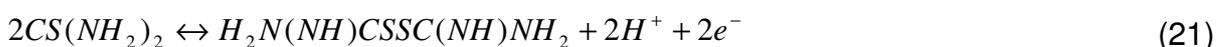
De acordo com os dados mostrados na tabela 16 a tiouréia se destacou por apresentar rendimentos acima de 97% e 93% na ausência de etanol. As soluções de NaOH, tiosulfato e etanol 95% mostraram um rendimento entre 64 e 72%. Por outro lado, a água não reextrai ouro da espuma, sendo portanto ótima opção para ser utilizada como solução de lavagem da espuma após o processo de sorção. Sendo assim, a água foi selecionada para ser utilizada como solução de lavagem na transferência quantitativa da espuma, do tubo de extração para o funil de filtração.

As conclusões tiradas na seção 3.3.1.3 explicam a dificuldade de recuperação do ouro sorvido na EPU, visto que os resultados levantados indicam que o ouro é provavelmente retido pela EPU como íon complexo tetracloroaurato, e pelo que parece, posteriormente ou concomitantemente, é reduzido de Au(III) a ouro metálico na espuma. Consequentemente a reextração do ouro metálico depositado na espuma, requer a presença de um oxidante associado a um complexante de modo a obter uma espécie solúvel neutra ou carregada positivamente. As micrografias e difratogramas obtidos pelo MEV e difração de raios X sugerem que a formação de ouro metálico se inicia durante o processo de extração e continua em fase sólida,

visto que imagens obtidas no MEV após poucos dias da extração já mostram a estrutura cristalina depositada na superfície da espuma, enquanto que a difração de raios X só identifica a estrutura após alguns meses. Portanto, supõe-se inicialmente a presença, tanto da espécie $[AuCl_4]^-$ como de Au metálico, respectivamente, sorvido e depositado na EPU. Sendo assim, o eluente deve ser capaz de reagir tanto com o ouro (III) como com o ouro metálico para atingir um rendimento máximo.

De acordo com o processo usado para dissolução de ouro em minérios com tiouréia, em meio ácido e na presença de Fe(III) como oxidante, a tiouréia é oxidada, formando dissulfeto de formamidina protonado ($FMDH_8^{2+}$), o qual é capaz de agir como agente oxidante e desta maneira oxidar Au^0 a Au^+ . Então o Au^+ reage com o excesso de tiouréia formando o complexo $Au [CS(NH_2)_2]_2^+$ (TRINDADE, 1994).

Neste trabalho a recuperação de ouro sorvido na EPU pela tiouréia ($pK= 4,3$) foi realizada a partir de solução aquosa da mesma e portanto com um pH entre 4-5. Considerando que em pH acima de 4 e na presença de oxidante prevalece a reação de oxidação da tiouréia com formação de dissulfeto de formamidina não protonada ($FMDH_6$) conforme a reação 21:



Com base nos dados da literatura (BRAUN e FARAG, 1973), a recuperação da espécie Au^{3+} sorvida na EPU como $[AuCl_4]^-$, com solução aquosa de tiouréia, ocorre em duas etapas, inicialmente o ouro (III) é reduzido a íon monovalente pela tiouréia, que se oxida com a formação de dissulfeto de formamidina não protonado ($FMDH_6$), conforme descrito pela equação 22:



Em seguida, a espécie Au^+ formada, reage com o excesso de tiouréia (reação 23), formando um complexo catiônico estável ($\beta= 9,1 \times 10^{21}$), e que de acordo com os resultados obtidos, não é retido pela EPU.



Entretanto, considerando o rendimento de recuperação obtido através da reextração em meio de tiouréia, tanto a espécie Au^{3+} como o Au^0 foram reextraídos.

Tendo em vista o mecanismo de extração de ouro de seus minérios com tiouréia em meio ácido, é possível que a recuperação do ouro metálico depositado na EPU pela tiouréia tenha sido obtida através da oxidação de Au^0 a Au^+ pelo dissulfeto de formamidina não protonado produzido através da redução de Au^{3+}

(reação 22). A reação 24 descreve a reação de oxidação do ouro e a subsequente complexação do Au^+ com o excesso de tiouréia.



Portanto, a formação de $FMDH_6$ é uma etapa necessária à dissolução do ouro metálico e pelo que parece só foi possível devido a presença de Au^{3+} sorvido na EPU como o íon complexo tetracloroaurato.

3.3.2.6 Cinética de reextração de ouro da espuma de poliuretano

A cinética de reextração de ouro da espuma de poliuretano foi estudada em um intervalo de tempo de agitação entre 0,25 a 12 min, utilizando-se tiouréia 0,1 mol L^{-1} em etanol 10%, conforme procedimento descrito na seção 3.2.3.1. Um rendimento de recuperação de cerca de 97% foi obtido de imediato a partir de 15 s de agitação e permaneceu linear e constante por toda a faixa de tempo avaliada. Desta maneira, um tempo de agitação de 10 minutos foi estabelecido como apropriado para garantir a dessorção máxima.

3.3.2.7 Isoterma de adsorção – Efeito da Concentração de ouro

A dependência da concentração de ouro na sorção do sistema foi avaliada em termos de isotermas de Freundlich e Langmuir. Os estudos foram realizados de acordo com o procedimento geral, sob as condições otimizadas de massa de EPU, concentração de HCl e tempo de agitação. A concentração de ouro variou de $5,48 \times 10^{-4}$ a $1,52 \times 10^{-2}$ mol em 0,025 L.

O modelo de Langmuir (1918) considera um comportamento ideal, o qual pressupõe a adsorção em sítios definidos do sorvente, sem interação entre as espécies sorvidas, e que cada sítio pode acomodar uma única molécula (adsorção em monocamada) com a mesma entalpia de sorção independente da extensão superficial da sorção. A expressão de Langmuir é descrita na sua forma linearizada pela equação 15 (LONGHINOTTI et al., 1998; FERREIRA, et al., 2004):

$$\frac{C_{aq}}{C_{ads}} = \frac{1}{bK_s} + \frac{C_{aq}}{K_s} \quad \text{Eq. 15}$$

onde, C_{aq} (mol L^{-1}) é a concentração do adsorvato no equilíbrio, C_{ads} (mol g^{-1}) é a concentração sorvida, K_s é a constante de saturação ou a quantidade máxima do adsorvato retida na fase sólida e b é o coeficiente de adsorção, relacionado à energia livre de adsorção.

A curva linear de C_{aq}/C_{ads} versus C_{aq} é apresentado na figura 20. A capacidade de saturação, K_s , é calculada pelo inverso do coeficiente angular da reta e o coeficiente de adsorção b é determinado a partir do coeficiente angular e linear. Os valores encontrados a 25 °C foram de $(0,39 \pm 0,05) \text{ mol kg}^{-1}$ e $(2,66 \pm 0,45) \times 10^4 \text{ L g}^{-1}$, respectivamente. A capacidade de sorção encontra-se de acordo com os valores entre $0,33\text{-}1,27 \text{ mol kg}^{-1}$ levantados por Bowen, (1970) para a espécie $[\text{AuCl}_4]^-$ e é superior aos valores de $0,103 \pm 0,02 \text{ mmol g}^{-1}$ e $50,83 \pm 1,2 \text{ L mol}^{-1}$ obtidos para a capacidade de saturação e coeficiente de adsorção, respectivamente, citados na literatura (SHARAWI et al., 2011). O modelo de Langmuir assume a quimissorção em sítios bem definidos, similares em energia e independentes da cobertura da superfície, e sem interação entre as moléculas adsorvidas. A capacidade máxima de sorção, K_s , indica cobertura em monocamada do sorvente com o sorvato e o coeficiente de adsorção, b , relaciona-se à afinidade entre o sorvente e o sorvato.

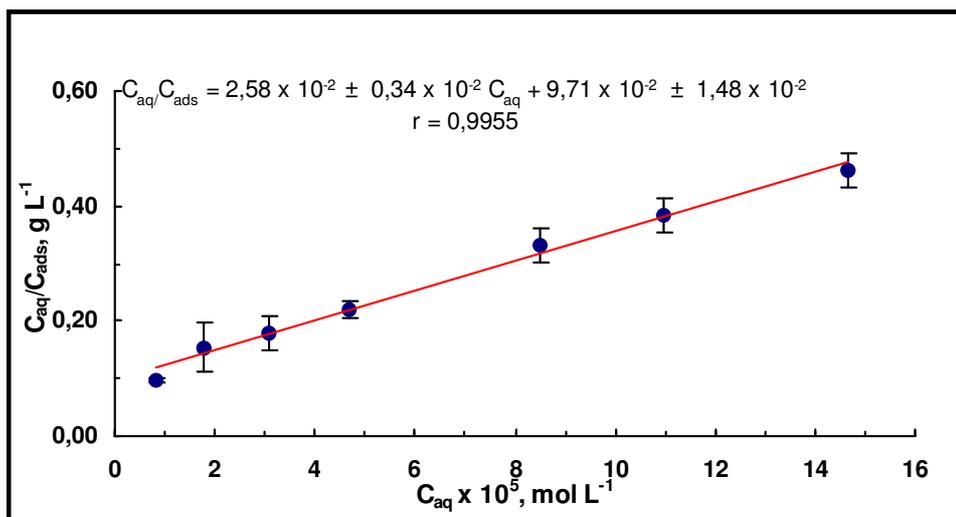


Figura 20: Isoterma de Langmuir para a sorção do íon complexo tetracloroaurato na EPU. Condições: massa EPU= 0,040g, $[Au]= 1,41 \times 10^{-4} - 6,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[HCl]= 0,3 \text{ mol L}^{-1}$, vol.= 0,025 L e $t= 30 \text{ min}$.

O modelo de Freundlich faz uma correção em relação a isoterma de Langmuir no que diz respeito à distribuição dos sítios ativos e suas energias, levando em consideração a influência das interações entre as moléculas existente na superfície, entretanto não considera um valor de saturação ou limitante. A expressão de Freundlich é descrita na sua forma linearizada pela equação 16 (CAVALCANTI, 2007; VOLESKY, 1990):

$$\log C_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{aq} \quad \text{Eq. 16}$$

onde, $1/n$ é uma constante relacionada a distribuição dos sítios ativos e K_F (mol g^{-1}) é a capacidade de multicamada do adsorvente.

A curva linear de $\log C_{ads}$ versus C_{aq} é apresentado na figura 21. A capacidade de saturação, K_F e $1/n$ são calculados através do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente. Os valores encontrados a 25°C foram de $(0,029 \pm 0,003) \text{ L mol}^{-1}$ e $0,50 \pm 0,04$, respectivamente.

O coeficiente de correlação para o gráfico de Freundlich é 0,992, sugerindo a validade do modelo na faixa de concentração estudada. Este modelo não pressupõe qualquer saturação da superfície sólida do adsorvente pelo adsorvato, assim uma cobertura superficial é prevista matematicamente, indicando uma sorção física na superfície. O gráfico de Freundlich mostra uma inclinação de $1/n$ menor do que 1, o que segundo a literatura (MORI; CASSELLA, 2009) indica que a sorção de Au(III) na

EPU não é linear com o aumento da concentração e, portanto trata-se de um processo de quimissorção. Por outro lado, o baixo valor calculado para a constante K_F pressupõe uma fraca interação entre Au(III) e a EPU, eliminando a possibilidade da fisissorção como processo predominante para este sistema de sorção. Portanto, apesar do modelo de Freundlich também ter se ajustado ao sistema de sorção, os parâmetros obtidos indicam uma quimissorção como mais adequada.

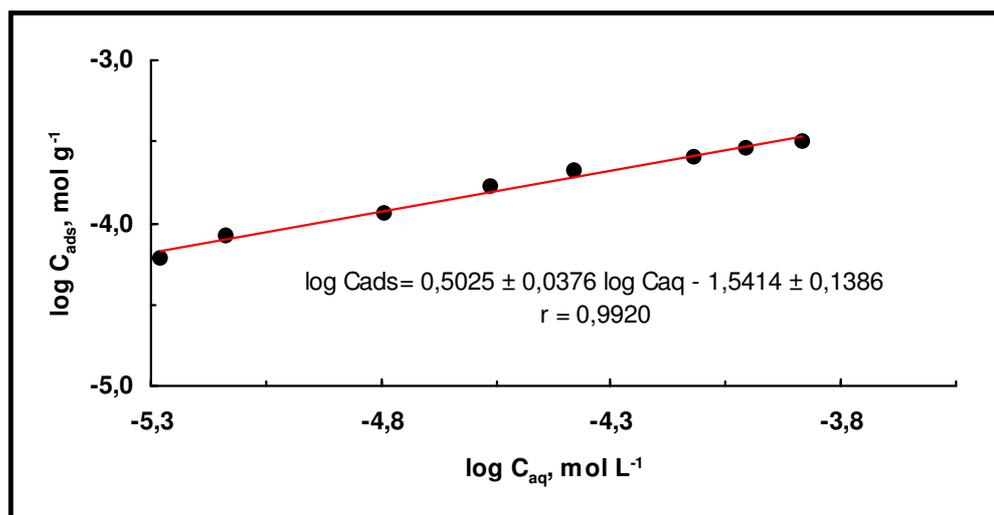


Figura 21: Isotherma de Freundlich para a sorção do íon complexo tetracloroaurato na EPU. Condições: massa EPU= 0,040g, $[\text{Au}] = 1,41 \times 10^{-4} - 6,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$, vol.= 0,025 L e $t = 30 \text{ min}$.

3.3.2.8 Estudo dos interferentes na sorção de ouro (III) pela EPU.

O comportamento de sorção do sistema Au-HCl/EPU na presença dos cátions Al(III), Cu(II), Fe(III), Fe(II), Mn(II) e Ni(II) foi avaliado sob as condições de extração estabelecidas, através da medida por EDXRF da intensidade do sinal de ouro e dos demais cátions na EPU após o processo de sorção. A seleção dos possíveis interferentes levou em consideração os cátions comuns às matrizes de minérios de ouro e que geralmente permanecem em solução após a lixiviação com água-régia. Os íons interferentes foram adicionados individualmente a uma solução contendo 100 µg Au(III) numa razão (R) de 1/10 entre as massas de Au/cátion, seguindo o procedimento de extração (seção 3.2.3.1).

Os resultados obtidos por EDXRF não indicaram a presença de Al(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II) e Ni(II) na linhas características dos elementos, concluindo-se portanto, que não são extraídos pelo sistema nas condições utilizadas e não interferem na sorção do ouro pela espuma. Por outro lado, a presença de 1 mg Fe(II) reduziu a intensidade do sinal do Au em 80%. Esta diminuição no rendimento de sorção pode ter sido provocada pela precipitação redutiva do ouro pelo Fe(II), o que leva a redução da concentração da espécie sorvida pelo sistema, o ion complexo tetracloroaurato. No entanto, após digestão das amostras com água régia, a espécie de Fe predominante é o Fe(III), e portanto, a interferência de Fe(II) não é relevante. A tabela 17 mostra a influência dos cátions avaliados no sistema de sorção.

Tabela 17: Avaliação do comportamento do sistema Au-HCl/EPU na presença de cátions com uma razão entre a massa de cátion/Au igual a 10.

Cátions R (m_c/m_{Au})= 10	% Extração do Interferente	Interfere
Al(III)	Não extraído	Não
Cu(II)	Não extraído	Não
Fe(II)	Não avaliado	Sim
Fe(III)	Não extraído	Não
Mn(II)	Não extraído	Não
Ni(II)	Não extraído	Não

3.3.2.9 Características analíticas da metodologia proposta.

O sistema Au-HCl/EPU apresentou sorção quantitativa nas condições estabelecidas e foi seletivo em relação aos interferentes testados. Desta maneira, a aplicação do sistema associado a medida direta por EDXRF foi avaliada para determinação de ouro em amostras de material de referência geológico.

Curvas analíticas foram obtidas no intervalo de concentração de 0-25 μg de Au conforme as condições ótimas estabelecidas, seguindo o procedimento geral (seção 3.2.3.1). O ouro foi determinado diretamente na EPU por EDXRF. A linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram investigados. Uma curva linear média ($n=10$) foi obtida através do gráfico da massa inicial de ouro na solução versus a sua respectiva intensidade do sinal de fluorescência de raio X (I) na EPU, após o processo de sorção. A equação média da curva linear é expressa como $I(\text{CPS}) = 0,0860[\text{Au } \mu\text{g}] + 0,0242$ ($r = 0,9994$), onde o coeficiente angular (a) corresponde a sensibilidade de calibração em $\text{CPS } \mu\text{g}^{-1}$. O valor do limite de detecção ($3\sigma_{y/x}/a$) obtido foi 1,36 μg , onde $\sigma_{y/x}$ é o desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica obtida (MILLER e MILLER, 1994). O limite de quantificação ($10\sigma_{y/x}/a$) encontrado foi de 4,53 μg . A tabela 18 resume as características analíticas do método.

Tabela 18: Características analíticas da determinação de ouro em meio de HCl 0,3 mol L⁻¹ por EDXRF.

Características	Valores
Sensibilidade de calibração, $\text{CPS } \mu\text{g}^{-1}$	$0,0860 \pm 0,0056$
Limite de Detecção, $\mu\text{g Au}$	1,36
Limite de Quantificação, $\mu\text{g Au}$	4,53
Intervalo linear, μg	0-25

3.3.2.10 Aplicação do sistema Au-HCl-EPU-EDXRF na determinação de ouro em amostras de minérios

O método desenvolvido foi aplicado na determinação de ouro nos materiais de referência ROCKLABS SN38, Canmet MA-1 e padrão secundário de ouro CETEM-03 (disponibilizado pelo Centro de Tecnologia Mineral/ MCTI-Brazil). Os resultados da análise são mostrados na tabela 19. A incerteza na medida (em um nível de confiança de 95%) corresponde a incerteza acumulada nas etapas de lixiviação, sorção e medida por EDXRF. Os resultados apresentaram boa concordância com os valores certificados, com um desvio padrão médio relativo (RSD) de 6%. A figura 22 mostra o espectro de EDXRF do material de referência SN38 e a figura 23 compara os espectros do branco e da amostra do material de referência, após extração e pré-concentração pela EPU. No espectro da amostra, figura 23, é observada a presença de Cu, Zn e Fe, também identificadas no espectro do branco. A presença destes elementos é provavelmente devido a impurezas introduzidas durante a síntese da espuma, portanto dificilmente eliminadas após a sua formação (SCHMITT, 2005). Portanto, a metodologia foi considerada adequada para separação, pré-concentração e determinação de ouro (III) em amostras geológicas. A associação do sistema Au-HCl/EPU à medida direta de Au sorvido na EPU por EDXRF aumentou a sensibilidade em 25 vezes comparada à determinação direta de ouro no minério por EDXRF.

Tabela 19: Determinação de ouro através do sistema HCl-EPU-EDXRF em materiais de referência

Padrão	N*	Au ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Au ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% RSD
		Encontrado	Valor certificado	
SN38	11	$8,61 \pm 0,49$	$8,57 \pm 0,06$	5,7
MA-1	5	$17,4 \pm 1,1$	$17,8 \pm 0,2$	6,4
CETEM-03	7	$3,45 \pm 0,22$	3,33	6,4

*Número de determinações

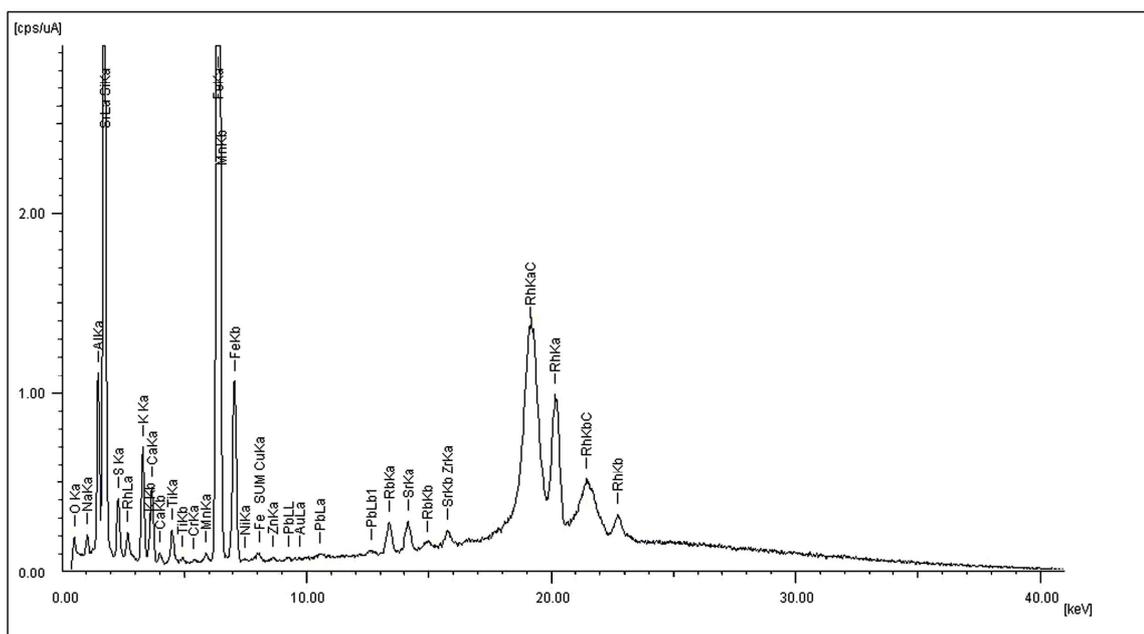


Figura 22: Espectro de EDXRF do material de referência SN38.

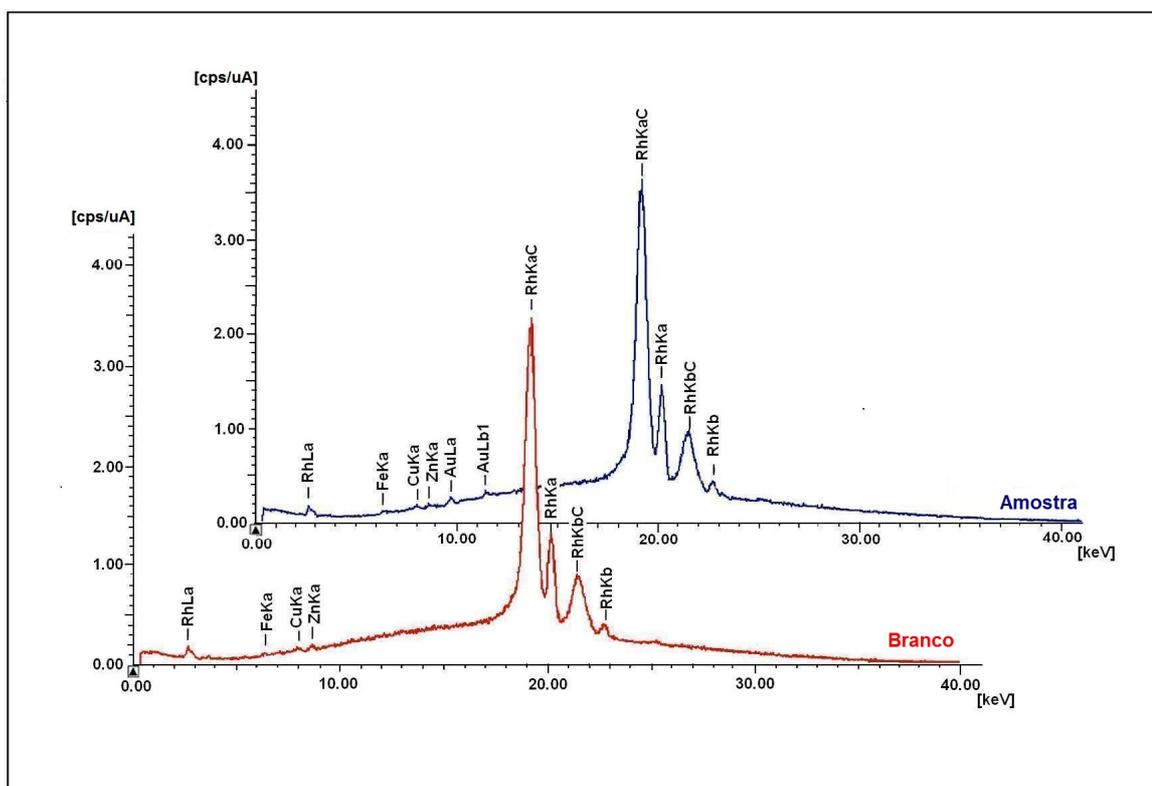


Figura 23: Espectros de EDXRF do branco e da amostra do material de referência SN38 após digestão e pré-concentração com EPU.

4 Conclusões e Sugestões

4.1 Conclusões

A caracterização da espuma de poliuretano utilizada neste trabalho indica provavelmente uma espuma do tipo poliéter, a base de MDI com uma estrutura celular com membranas abertas de geometria quase esférica, à semelhança das EPU's flexíveis convencionais do tipo poliéter.

A sorção de ouro foi quantitativa e não apresentou variação com a concentração de HCl no intervalo entre 10^{-2} a 1 mol L^{-1} (pH 0-2), o que pode ser atribuído a protonação dos grupos éter e uretano da EPU, de forma a favorecer a formação do complexo de associação iônica. Entretanto em pH acima de 2 o rendimento de sorção é acentuadamente reduzido, devido provavelmente a desprotonação dos sítios ativos da EPU e a não formação do par iônico entre o anion complexo tetracloroaurato e o Na^+ solvatado pelos átomos de oxigênio da porção poli (óxido de etileno) da EPU, o que pode ser devido a fatores estéricos. Desta maneira, conclui-se que não ocorre a sorção da espécie $[\text{AuCl}_4]^-$ em EPU em meio neutro/básico pelo mecanismo de cátion quelação verificado para outros sistemas de complexos metálicos aniônicos. Portanto, a sorção da espécie $[\text{AuCl}_4]^-$ em EPU é dependente da acidez e provavelmente ocorre via ambos os mecanismos de troca aniônica tipo base fraca e por associação iônica. Adicionalmente o ouro sorvido como $[\text{AuCl}_4]^-$ é reduzido a ouro metálico, provavelmente, através da oxidação dos carbonos da matriz polimérica da EPU, a semelhança do mecanismo de redução verificado para o carvão ativado.

O modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta a cinética do processo de sorção de Au(III) em EPU, por ter apresentado um valor da quantidade de ouro sorvido no equilíbrio (q_e) calculado muito próximo do valor estimado $(1,22 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ e o maior coeficiente de correlação entre os três modelos avaliados. A constante de velocidade calculada segundo o modelo de pseudo-segunda ordem mostrou um valor de $(4,98 \pm 0,02) \times 10^2 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, indicando, portanto, uma sorção do tipo química. O modelo de difusão intraparticular, entretanto, pressupõe que o processo global de sorção tem relação com a transferência intraparticular. Desta maneira, conclui-se que ambos os fenômenos de quimissorção e de difusão intraparticular são preponderantes para o sistema

estudado, ou seja, tanto a formação do par iônico como a transferência entre partículas são os mecanismos que controlam a cinética de sorção.

Os valores de ΔH , ΔS e ΔG obtidos para a temperatura de 293 K foram -51 kJ mol^{-1} , $-0,150 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-6,9 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente, para a sorção de Au(III) em EPU. Tais valores indicam um comportamento exotérmico e espontâneo do processo de sorção e também uma sorção do tipo química. Os efeitos da variação temperatura no coeficiente de distribuição (D) e na constante de equilíbrio (K_c) indicam um processo mais favorecido a baixas temperaturas. Tal como no modelo cinético, as constantes termodinâmicas também pressupõe uma sorção do tipo química, sustentando as evidências de um mecanismo de sorção via associação iônica entre o $[\text{AuCl}_4]^-$ e a EPU protonada. Adicionalmente a variação de entropia negativa encontrada para o sistema revela que o grau de liberdade do íon complexo tetracloroaurato é mais restrito na EPU do que na solução.

A dificuldade na recuperação do ouro sorvido na EPU são devidas principalmente a redução do Au(III) a Au^0 e, de acordo com o estudo de recuperação, provavelmente ambas as espécies $[\text{AuCl}_4]^-$ e Au^0 coexistem na EPU após a sorção. Conseqüentemente a reextração do ouro metálico depositado na espuma, requer um oxidante associado a um complexante de modo a obter uma espécie solúvel neutra ou carregada positivamente, o que provavelmente foi alcançado devido à presença de Au(III) como íon complexo $[\text{AuCl}_4]^-$, que atuou como oxidante reduzindo a tiouréia a dissulfeto de formamidina, que por sua vez oxidou o Au^0 a Au(I), sendo o Au(I) finalmente complexado pelo excesso de tiouréia. Desta forma, a recuperação do ouro sorvido na EPU foi obtida com um rendimento de 97% através da reextração com solução de tiouréia $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de etanol 10%. O sistema apresentou uma cinética de reextração rápida, tendo atingido o equilíbrio com um tempo de agitação inferior a 15 segundos.

O comportamento de sorção do sistema ajustou-se às isotermas de Langmuir e Freundlich, entretanto, o baixo valor calculado para a constante K_F indica uma fraca interação entre o Au e a EPU, descartando a possibilidade de fisissorção. Desta forma, o modelo de Langmuir é mais adequado, tendo em vista, que os parâmetros termodinâmicos e cinéticos levantados, também indicam quimissorção. O sistema de sorção apresentou uma capacidade máxima de sorção de $0,39 \pm 0,05 \text{ mol Au kg}^{-1} \text{ EPU}$, ou seja, $76,8 \text{ mg Au g}^{-1} \text{ EPU}$, portanto, superior a capacidade máxima de sorção do carvão ativado (35 mg g^{-1}), o que aliado a rápida cinética de

sorção e reextração, elevada seletividade, elevada resistência a produtos químicos e estabilidade torna a EPU uma excelente alternativa ao uso do carvão ativado.

O sistema de sorção se mostrou seletivo para ouro (III) em relação aos possíveis interferentes avaliados, os quais não são extraídos pela EPU nas condições ótimas estabelecidas, e também quando aplicado a separação de ouro em amostras de minérios, em relação aos demais elementos da matriz. Entretanto, a presença de 1 mg de Fe(II) na sorção de 0,1 mg de Au(III) reduziu a intensidade do sinal do Au em 80%, provavelmente devido a precipitação redutiva do Au(III) pelo Fe(II), o que leva a redução da concentração da espécie sorvida pelo sistema, o íon complexo tetracloroaurato.

A associação do sistema Au-HCl/EPU a medida direta de Au sorvido na EPU por EDXRF aumentou a sensibilidade em 25 vezes comparada à determinação direta de ouro no minério por EDXRF. O método proposto mostrou-se linear no intervalo de massa de 0 a 25 $\mu\text{g Au}$, tendo a curva analítica apresentado coeficiente de correlação (r) de 0,9994 e sensibilidade de calibração de $0,0860 \text{ CPS } \mu\text{g}^{-1} \text{ Au}$. Os valores dos limites de detecção e quantificação obtidos foram de $1,36 \mu\text{g Au/ g de amostra}$ e $4,53 \mu\text{g Au/ g de amostra}$, respectivamente. O método foi aplicado com sucesso na determinação de ouro em material de referência de minérios. Os resultados apresentaram boa concordância com os valores certificados a um nível de confiança de 95% com um desvio padrão médio relativo (RSD) de 6%, que corresponde à incerteza acumulada nas etapas de lixiviação, sorção e medida por EDXRF das amostras.

O sistema de sorção apresentou eficiência adequada tanto para aplicações analíticas como industriais. O elevado valor do coeficiente de distribuição, em torno de 10^4 L mol^{-1} , e as elevadas cinéticas de sorção e reextração permitem a utilização do sistema em coluna, proporcionando processos rápidos de separação e pré-concentração.

4.2 Sugestões

- ✓ Caracterização química da espuma de poliuretano por espectroscopia no infravermelho após processo secagem a vácuo.
- ✓ Confirmar o mecanismo proposto, através da determinação das espécies de ouro sorvidas na EPU por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (*XPS*).
- ✓ Avaliar o sistema de sorção proposto utilizando processo em coluna, visando a separação, pré-concentração e determinação de ouro em amostras de minérios através da medida em fluxo por FAAS.
- ✓ Avaliar a eficiência do sistema de sorção, por processo em coluna, na recuperação de ouro de amostras de efluentes ou de processos de reciclagem.
- ✓ Avaliar a reutilização da EPU nos processos de sorção de ouro em coluna.
- ✓ Estudar processos alternativos à digestão do minério com água-régia combinados ao sistema de sorção proposto.
- ✓ Estudar a recuperação de ouro das soluções provenientes do processo de dessorção com tiouréia.

Referências

AGUAYO, S.; VALENZUELA, J. L.; PARGE, J. R.; LEWIS, R. G.; CRUZ, M. Continuous laboratory gold solvent extraction from cyanide solutions using LIX 79 reagent. **Chemical Engineering & Technology**, v. 30, p. 1532-1536, 2007.

ASSIS, R. A. **Método alternativo de pré-concentração e de determinação de ouro em rochas**, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil, 1993.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 5th ed. Oxford: University Press, 1994. 1162p.

BARBOSA, C. A. **Espectroscopia no Infravermelho**, Minas Gerais: UFV, 2007. 189p.

BASHAMMAKH, A.S.; BAHAFFI, S. O.; AL-SHAREEF, F.M.; EL-SHAHAWI, M. S. Development of an analytical method for trace gold in aqueous solution using polyurethane foam sorbents: Kinetic and thermodynamic characteristic of gold (III) sorption. **Analytical Science**, v. 25, p. 413-418, 2009.

BOWEN, H. J. M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation. **Journal of the Chemical Society (A)**, p. 1082-1085, 1970.

BRAUN, T.; ABBAS, M. N.; ELEK, A.; BAKOS, L. Reagent-loaded and unloaded polyurethane foam as preconcentration matrix in neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v. 67, p. 359-366, 1981.

BRAUN, T.; FARAG, A. B. Reversed-phase foam chromatography chemical enrichment and separation of gold in the tributylphosphate-thiourea perchloric acid system. **Analytica Chimica Acta**, v. 65, p. 115-126, 1973.

BRAUN, T.; FARAG, A. B. The recovery of gold from alkaline cyanide media with a polyurethane foam sorbent, **Analytica Chimica Acta**, v.153, p.319-323, 1983.

BRAUN, T.; NAVRATIL, J. D.; FARAG, A. B. **Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science**. Boca Raton: CRC Press, 1985. 219p.

CARVALHO, M. S. **Aplicação de Espumas de Poliuretano na Recuperação de Gálio de Rejeitos Industriais**, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil, 1993.

CARVALHO, M. S.; DOMINGUES, M. L. F.; MANTOVANO, J. L.; SILVA FILHO, E. Q. Uranium determination at ppb by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 53, p. 1945-1949, 1998.

CARVALHO, M. S.; DOMINGUES, M. L. F.; MANTOVANO, J. L.; CUNHA, J. W. S. D. Preconcentration method for the determination of thorium in natural water by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 253, p. 253-256, 2002.

CAVALCANTI, M. P. H. **Avaliação de estratégias para a extração de nftóis em água com espuma de poliuretano**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

CHUNG, N. H.; TABATA, M. Selective extraction of gold (III) in the presence of Pd (II) and Pt (IV) by salting-out of the mixture of 2-propanol and water. **Talanta**, v. 58, p. 927-933, 2002.

COTTON, F. A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry: a comprehensive text**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 1355p.

DEAN, J. A. **Analytical Chemistry Handbook**. USA: McGRAW-HILL, 1995.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Economia Mineral do Brasil, 2009. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: março 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral, 2013. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: abril 2014.

DYBCZYNSKI, R.; MALESZEWSKA, H. Separation of gold from platinum metals on cation exchangers in concentrated hydrobromic acid solutions. **Analyst**, v. 94, p. 527-537, 1969.

ELCI, L.; SOYLAK, M.; BUYUKSEKERCI, E. B. Separation of gold, palladium and platinum from metallurgical samples using an amberlite XAD-7 resin column prior to their atomic absorption spectrometric. **Analytical Science**, v. 19, p. 1621-1624, 2003.

ELÇI, L.; ISILDAR, S.; DOGAN, M. Spectrophotometric determination of gold and palladium in anode slime after separation with amberlite XAD-7 resin. **Analytica Chimica Acta**, v. 293, p. 319-324, 1994.

EL-SHAHAWI, M. S.; BASHAMMAKH, A. S.; AL-SIBAAI, A. A.; ORIEF, M. I.; AL-SHAREEF, F. M. Solid phase preconcentration and determination of trace concentrations of total gold (I) and/or (III) in sea wastewater by ion pairing impregnated polyurethane foam packed column prior flame atomic absorption spectrometry, **International Journal of Mineral Processing**, v. 100, p. 110-115, 2011.

FARAG, A. B.; SOLIMAN, M. H.; ABDEL-RASOUL, O.S.; EL-SHAHAWI, M. S. Sorption characteristics and chromatographic separation of gold (I and III) from silver and base metal ions using polyurethane foams. **Analytica Chimica Acta**, v. 601, p. 218-229, 2007.

FERREIRA, E. M. M. **Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto**, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

FERREIRA, E. M. M.; L'AMOUR, R. J. A.; CARMO, J. M. N.; MATOVANO, J. L.; CARVALHO, M. S. Determination of Hg from Cu concentrates by X-ray fluorescence through preconcentration on polyurethane foam. **Microchemical Journal**, v. 78, p. 1-5, 2004.

FERREIRA, E. M. M.; MORELLI, T.; MOREIRA, I. M. N. S.; CARVALHO, M. S. Studies on indium sorption from iodide medium by polyurethane foam. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15 (4), p. 563-569, 2004.

FIEDLER, H. D.; DRINKEL, E. E.; ORZECOVICZ, B.; LEOPOLDINO, E. C.; SOUZA, F. D.; ALMERINDO, G. I., PERDONA, C.; NOME, F. Simultaneous nondestructive analysis of palladium, rhodium, platinum and gold nanoparticles using dispersive X-ray fluorescence. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 10142-10148, 2013.

GREWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2nd ed. Oxford: Elsevier Ltda, 2006. 1342p.

GUTA, J. G. Determination of trace and ultra-trace amounts of noble metals in geological and related materials by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after separation by ion-exchange or co-precipitation with tellurium. **Talanta**, v. 36 (6), p. 651-656, 1989.

HADDON, M.; PANTONY, D. A. Specific solvent extraction method for the determination of gold in ores and products. **Analyst**, v. 105, p. 371-378, 1980.

HAMON, R. F.; KHAN, A. S.; CHOW, A. The cation-chelation mechanism of metal-ion sorption by polyurethanes. **Talanta**, v. 29, p. 313-326, 1982.

HASANY, S. M.; A.S.; SAEED, M. M.; AHMED, M. Sorption of traces of silver onto polyurethane foam from acidic solution. **Talanta**, v. 54, p. 89-98, 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Transl Chem E Part B**, v. 76, p. 332-340, 1998.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. Informações da economia mineral brasileira. 7. ed. dez 2012. Disponível em: <http://www.ibram.org.br>. Acesso em: abril 2014.

ITAGAKI, T.; ASHINO, T.; TAKADA, K. Determination of trace amounts of gold and silver in high-purity iron and steel by electrothermal atomic absorption spectrometry after reductive coprecipitation. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 368, p. 344-349, 2000.

JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK, D.; KOLARZ, B. N. Gold sorption on weak anion exchangers with aminoguanidyl groups. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2239-2246, 2002.

JESUS, D. S. **Uso de espuma de poliuretano em separação, enriquecimento e determinação de zinco por técnicas espectroanalíticas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil, 1999.

JIN, X.; ZHU, H. Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using a sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation. **Journal of Analytical Spectrometry**, v. 15, p. 747-751, 2000.

KANICKÝ, V.; OTRUBA, V. MERMET, J. M. Comparison of some analytical performance characteristics in inductively coupled plasma spectrometry of platinum group metals and gold. **Talanta**, v. 48, p. 859-866, 1999.

KOKISCH, J. **Handbook of Ion Exchange Resins: Their application to Inorganic Analytical Chemistry**. v. 3. Boca Raton: CRC Press. 1989.

KOLEKAR, S. S.; ANUSE, M. A. Rapid solvent extraction of gold (III) with high molecular weight amine from organic acid solution. **Gold Bulletin**, v. 34(2), p. 50-55, 2001.

KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J. (Eds.). **Treatise on Analytical Chemistry**. v. 4, part 2 section A, New York: Interscience, 1966.

LEMOS, V. A.; SANTOS, M. S.; SANTOS, M. J. S.; SANTOS, W. N. L.; SOUZA, A. S.; JESUS, D. S.; VIRGENS, C. F.; CARVALHO, M. S.; OLESZCZUK, N.; VALE, M. G. R., WELZ, B.; FERREIRA, S. L. C. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration - A review, **Spectrochimica Acta** (B), v. 62, p.4-12, 2007.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 89th ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

LOGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M. N. M.; KLUG, M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9 (5), p. 435-440, 1998.

LURIE, J. **Handbook of Analytical Chemistry**. Moscow: MIR Publishes, 1978. 454p.

MARCZENKO, Z.; BALCERZAK, M. **Analytical Spectroscopy Library-10: Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis**. 1st ed., Amsterdam: Elsevier, 2000. 521p.

MARCZENKO, Z.; JANKOWSKI, K. Sensitive flotation-spectrophotometric determination of gold based on the gold (III)/bromide/rhodamine 6G system. **Analytica Chimica Acta**, v. 176, p. 185-191, 1985.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I. HIDALGO, M. Determination of platinum group metal catalyst residues in active pharmaceutical ingredients by means of total reflection X-ray spectrometry. **Spectrochimica Acta** (B), v. 86, p. 50-54, 2013.

MARSDEN, J. O.; HOUSE, C. L. **The Chemistry of Gold Extraction**. 2nd ed. Englewood: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. 651p.

MEREY, R.; HARIRI, Z.; HILAL, J. A. Selective separation of gold from iron ore samples using ion exchange resin. **Microchemical Journal**, v. 75, p. 169-177, 2003.

MESSERSCHMIDT, J.; BOHLEN, A.; ALT*, F.; KLOCKENKÄMPER, R. Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environment samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. **Analyst**, v. 125, p. 397-399, 2000.

MILLER, C.; MILLER, J. N. **Statistics for Analytical Chemistry**. 3rd ed. New York: Ellis Horwood, 1994. 232p.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Disponível em:
http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P19_RT28_Perfil_do_Ouro.pdf. Acesso em: outubro 2012.

MOAWED, E. A.; BURHAM, N.; EL-SHAHAT, M. F. Selective separation and determination of copper and gold in gold alloy using ion exchange polyurethane foam. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 30, p. 1.903-1914, 2007.

MOAWED, E. A. Effect on the chromatographic behavior of gold of the process used to acid-wash polyurethane foam. **Chromatographia**, v. 67, p. 77-84, 2008.

MOAWED, E. A.; EL-SHAHAT, M.F. Synthesis, characterization of low density polyhydroxy polyurethane foam and its application for separation and determination of gold in water and ores samples, **Analytica Chimica Acta**, v. 788, p.200-207, 2013.

MOODY, G. J.; THOMAS, J. D. R; YARMO, M. A. Mechanism of metal sorption from aqueous potassium thiocyanate by polyether type polyurethane. **Analytical Process**, v. 20, p. 132-135, 1983.

MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, v.32(8), p. 2039-2045, 2009.

NÚÑEZ, M. E.; SAN MIGUEL, E. R.; MERCADER-TREJO, F.; AGUILAR J. C.; GYVES, J. Selective ω -thiocaprolactam-based recovery of Au (III) from chloride media in solvent extraction and polymer inclusion membrane systems. **Separation and Purification Technology**, v. 51, p. 57-63, 2006.

OLESCHUK, R. D.; CHOW, A. The separation and isolation of gold by selective extraction and transport through a polyurethane ether-type membrane. **Talanta**, v. 43, p. 1.545-1.554, 1996.

PARÄNIEMI, S.; PARKKINEN, J.; SMOLANDER, K., MUSTALAHTI, H.; AHLGRÉN, M. Determination of gold in ore samples by EDXRF after thiourea leaching and adsorption on activated charcoal. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 343, p. 292-296, 1992.

PITTS, A. E.; BEAMISH, F. E. Separation of gold from solutions of base metals by cation exchange. **Analytical Chemistry**, v. 41 (8), p. 1107-1109, 1969.

PYRZYNSKA, K.; Sorbent materials for separation and preconcentration of gold in environmental and geological samples - a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 741, p. 9-14, 2012.

RZESZUTEK, K.; CHOW, A. Extraction of metal-dye ion-association complexes by thin ether-type polyurethane membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 181, 265-277, 2001.

SCHMITT, T. M. Polyurethanes, in: WORSFOLD, P. J.; POOLE, C. F. (Eds.), **Encyclopedia of Analytical Science**. 2nd ed., v. 7. Oxford: Elsevier, 2005, p. 266-272.

SERABI GOLD PLC. Disponível em: <http://www.serabi.com.br/site/galeria>. Acesso em: Agosto 2012.

TRINDADE, R. B. E. Tiouréia e Bromo como lixivantes alternativos à cianetação de ouro, **Série Tecnologia Mineral**, v. 67, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.

TRINDADE, R. B. E; BARBOSA FILHO, O. (Eds.). **Extração de Ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente**. CETEM/ MCT, 2002. 322p.

TSUKAHARA, I. Extraction-spectrophotometric determination of traces of gold in copper, silver, lead, blister copper, copper concentrate and anode slime with 4-4'-bis (dimethylamino)- thiobenzophenone. **Talanta**, v. 24, p. 633-637, 1977.

UENO, K.; IMAMURA, T.; CHENG, K. L. **Handbook of Organic Analytical Reagents**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1982. 615p.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Disponível em: www.ufrgs.br/museudetopografia/Artigos/O_ouro_e_seus_usos.pdf. Acesso em: outubro 2012.

VILAR, D. W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar, 2002.

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. Boca Raton: CRC Press, 1990. 433p.

WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2nd ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985. 506p.

YINXIU, L.; XIAOLING, W. A rapid field analytical method for gold in geochemical exploration, **Journal Geochemistry Exploration**, v. 55, p. 49-53, 1995.

ZHANG, T.; LI, W.; ZHOU, W.; GAO, H.; WU, J.; XU, G.; CHEN, J.; LIU, H.; CHEN, J. Extraction and separation of gold (I) cyanide in polyethylene glycol-based aqueous biphasic system. **Hydrometallurgy**, v. 62, p. 41-46, 2001.

ZHANG, L.; ZHENHUA, L.; ZHENG, H.; CHANG, X. Solid phase extraction of gold (III) on attapulgite modified with triocarbonylhydrazide prior to its determination in environmental samples by ICP-OES. **Spectrochimica Acta (A)**, v. 79, p. 1234-1239, 2011.

ZHIHUI, H. Gold in Tuanjiegou natural waters: a method of determination by preconcentration with pretreated polyurethane foam in the field, **Journal Geochemistry Exploration**, v. 33, p. 255-259, 1989.



Determination of gold in ore samples by energy dispersive X-ray fluorescence after separation and preconcentration on polyurethane foam



Cristina de Souza Pereira ^{a,b,*}, José Luiz Mantovano ^a, Cássia Curan Turci ^{b,**}, Elizabeth de M.M. Ferreira ^a

^a Instituto de Engenharia Nuclear (IEN/CNEN), Rua Hélio de Almeida, 75, 21941-614, Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Av. Athos da Silveira Ramos, 149, 21940-909, Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 November 2013

Received in revised form 5 February 2014

Accepted 2 March 2014

Available online 11 March 2014

Keywords:

Gold ore

Polyurethane foam

Energy dispersive X-ray fluorescence

ABSTRACT

A sensitive and selective method to determine gold in ore samples was developed. It was based upon gold extraction from hydrochloric acid medium by unloaded polyether type polyurethane foam (PUF). After that direct measurement on the solid sorbent by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) was done. The main parameters that control the gold sorption on PUF were evaluated. HCl concentration, sorption kinetic, amount of PUF and influence of foreign ions are some examples of these parameters. No variation in the gold system sorption was observed in the concentration range of 10^{-2} to 1 mol L^{-1} of HCl. A 0.3 mol L^{-1} HCl concentration was selected. The sorption kinetics of Au (III) is rapid with a half-life of adsorption ($t_{1/2}$) of 0.83 min. The curve fitted by EDXRF measurement of gold $L\alpha$ intensity signal on PUF was linear in the mass range of 0 to 25 μg . The calibration sensitivity was $0.0860 \text{ CPS } \mu\text{g}^{-1}$. The detection and quantification limits of gold in ore samples were 1.36 and $4.53 \mu\text{g } \text{g}^{-1}$, respectively. It was observed that Al, Cu (II), Fe (III), Mn (II) and Ni have no significant effect on gold sorption. The method was successfully applied to determine gold in ore reference materials. The results are in good agreement with the certified gold values at a 95% confidence level. The average relative standard deviation (RSD) was 6%.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Gold is one of the most important noble metal due to its wide application in industry and economic activity. However, it is widely distributed in the earth's crust at a very low concentration. The content of gold in Brazilian ores varies from 0.5 to 12 g Au/t [1]. Determination of these low gold contents by conventional instrumental analytical techniques is difficult, owing to insufficient sensitivity and matrix interferences. Thus, separation and preconcentration of gold using liquid–liquid or solid–liquid extraction (SPE) are required to improve the sensitivity and selectivity of techniques such as inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP), flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF).

On the other hand, compared to liquid–liquid extraction, the use of SPE in analytical procedures is more advantageous due to the higher enrichment factors achieved and the possibility of association with

different instrumental techniques through measurement on continuous flow or direct analysis in the solid phase. Among the solid sorbents reported in the literature for separation and preconcentration of gold from environmental and geological samples are the functionalized classical or mesoporous silica, strong basic anion-exchange resins, chelating resins, polyurethane foam (unloaded or functionalized), modified natural clays, functionalized chitosan, functionalized chitosan-coated Fe_3O_4 nanoparticles, activated carbon (unloaded or functionalized), carbon nanotubes (functionalized or filled with ferromagnetic materials such as Fe, Co or Ni) and carbon-encapsulated iron nanoparticles [2].

The first paper reporting the use of PUF as a sorbent material on sorption and recovery of inorganic and organic compounds from aqueous solutions was published in 1970 by Bowen [3]. In this work, the sorption of gold by PUF from acidic halide solution was investigated. A ratio of halogen to gold close to 4 was observed, indicating that the gold complex sorbed was probably an anion of formula AuX_4^- ($X = \text{Cl}^-$, Br^- or F^-). Thereafter, the use of PUF as a sorbent has been extensively studied by several authors with wide applications in the separation and preconcentration of trace metals from aqueous solutions [4].

Several articles have been published on the preconcentration and subsequent determination of gold in natural waters, geochemical

* Correspondence to: C. de Souza Pereira, Instituto de Engenharia Nuclear (IEN/CNEN), Rua Hélio de Almeida, 75, 21941-614, Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. Tel.: +55 21 21733949.

** Corresponding author. Tel.: +55 21 25627001; fax: +55 21 25627106.

E-mail addresses: cristina@ien.gov.br (C. de Souza Pereira), cassia@iq.ufrj.br (C.C. Turci).

samples, alloys, and anodic slime, using unloaded PUF [5,6], impregnated PUF [7,8] or ion-exchanged PUF [6,9].

The use of unloaded PUF in column was reported by Braun and Farag [10] for gold recovery from ammoniacal cyanide industrial waste solution and more than 95% of gold was recovered. Polyurethane membrane was evaluated on separation, preconcentration and transport of gold (III) as chlorine and bromine complexes [11], and also as ion-associated complexes of gold (III) chloride and organic dyes [12].

Many authors have studied the sorption mechanism and physical chemical parameters that control gold sorption on unloaded PUF [6,9,13], ion exchange PUF (functionalized) [6,9] and impregnated PUF [8,14] in aqueous cyanide, thiocyanate or chloride medium.

Ion pairing reagent tetraheptylammonium bromide ($\text{THA}^+ \cdot \text{Br}^-$) immobilized on polyurethane foam (PUF) in packed column was proposed for preconcentration of gold (III) species at the $\mu\text{g L}^{-1}$ level from chloride medium in pH 3–4. The retained gold (III) species was eluted with thiourea–HCl and determined by FAAS with recovery of $98.5 \pm 2.7\%$ [8]. Recently, the synthesis of a new type of sorbent (low density polyhydroxy polyurethane foam, PPF) and its application for separation, preconcentration and nano-determination of gold in environmental samples were developed by Moawed and El-Shahat [15]. The method is based on the sorption of gold (III) onto PPF as $[\text{AuBr}_4]^-$ complex and the subsequent measurement of the color of $[\text{AuBr}_4]^-$ complex sorbed onto PPF material by spectrophotometry. The molar absorptivity value (ϵ) found was $3.4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

The EDXRF is one of the few nondestructive instrumental techniques that allow the direct measurement of metal ions in the solid phase. Carvalho et al. [16,17] have proposed analytical procedures to separate and determine gallium in bauxite and uranium at $\mu\text{g L}^{-1}$ level in natural waters, using wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) technique after preconcentration on ground PUF. A batch process was proposed for trace mercury determination in copper concentrate samples through direct measurement of mercury sorbed on PUF by WDXRF [18]. The EDXRF has been employed in the determination of gold–thiourea complex on activated carbon. The developed method was tested on the Canmet MA-1b reference material containing $5 \mu\text{g g}^{-1}$ of Au, and the gold recovery was $98 \pm 8\%$ at a confidence level of 95% [19]. Copper was also directly determined by EDXRF after sorption on charcoal as copper–glycerin complex. Although bismuth and lead interfere in the previous system, they may also be determined by EDXRF, with the sensitivities decreasing in the order of Cu^{2+} , Bi^{2+} and Pb^{2+} [20].

The aim of the present work was to develop a sensitive, selective and simple analytical procedure to determine gold in ore samples by EDXRF through its sorption on commercial open-cell polyether-type polyurethane foam.

2. Experimental

2.1. Apparatus and instruments

The instrument used for gold determination was a Shimadzu, EDX-800HS model, energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer, equipped with a DXP-700E software, version 1.0, from Shimadzu.

Table 1
EDXRF operation conditions.

Parameter	Value
Primary X-ray source	Rh target
Excitation	50 kV, 100 μA
Collimator	10 mm
Atmosphere	Air
Integration time	200 s
Gold line, L_{α}	9.72 keV
Analysis range	0–40 keV

The measurements were accomplished by the net peak area method over gold L_{α} line, using the integrated measurement of the range over the auto-BG line as background (BG) correction. The operation conditions are described in Table 1.

A GBC 908 model flame atomic absorption spectrometer (FAAS), equipped with deuterium background correction and hollow-cathode lamp was used for gold determination.

A VKS-100 mechanical shaker (100 cpm) was used for shaking the system for the batch process.

2.2. Reagents

All reagents were of analytical grade and doubly distilled water was used to prepare the solutions.

A gold standard stock solution (1.0 g L^{-1} Au in a 0.3 mol L^{-1} HCl medium) was prepared from pure metallic gold (Specpure – Johnson Matthey Chemicals Limited) by digestion with aqua regia 1:1 (v/v). Dilute standard solutions were prepared by appropriated dilution with a 0.3 mol L^{-1} HCl solution.

Aluminum solution ($982 \mu\text{g mL}^{-1}$) was prepared by digestion of aluminum metal foil in HCl/ HNO_3 . Then, the solution was evaporated, solubilized and set to volume with a 0.3 mol L^{-1} HCl solution.

Copper II solution ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) was prepared by digestion of a 99.7% copper metal foil in a 6 mol L^{-1} HNO_3 solution. Then, the solution was evaporated, solubilized and set to volume with a 0.3 mol L^{-1} HCl solution.

Iron II solution ($1003 \mu\text{g mL}^{-1}$) was prepared by dissolution of a suitable mass of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) in a 0.3 mol L^{-1} HCl solution.

Iron III solution ($1007 \mu\text{g mL}^{-1}$) was prepared by digestion of iron metal wire in HCl/ HNO_3 3:1 (v/v). Then, the solution was evaporated, solubilized and set to volume with a 0.3 mol L^{-1} HCl solution.

Manganese II solution ($1002 \mu\text{g g}^{-1}$) was prepared by dissolution of a suitable mass of $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck) in a 0.3 mol L^{-1} HCl solution.

Nickel solution ($1000 \mu\text{g g}^{-1}$) was prepared from dilutions of a standard stock nickel solution (Merck) in a 0.3 mol L^{-1} HCl solution.

A commercial, open-cell, polyether-type polyurethane foam (PUF), Scotch-Brite™ (3 M), was grounded in a blender with a 50% ethanol solution. The PUF was filtered, washed twice with doubly distilled water, squeezed, dried in an oven at $80 \text{ }^\circ\text{C}$, and stored in a polypropylene flask.

Analyzed samples: i) gold ore reference material MA-1 from Canmet Mining and Mineral Sciences Laboratories (Canada), ii) gold ore reference material SN38 from Rocklabs Limited (New Zealand) and iii) CETEM-03 gold secondary standard (available from Centro de Tecnologia Mineral/MCTI-Brazil).

2.3. General procedure

2.3.1. Leaching with aqua regia

A 1.0000 g amount of the ore sample was leached with 15 mL of aqua regia 1:1 (v/v) in a sand bath up to an approximately 5 mL volume. The leaching process was repeated once more. Then, the sample was evaporated nearly to dryness and diluted with a 0.3 mol L^{-1} HCl solution. Afterwards the suspension was transferred to a stoppered polypropylene flask and the insoluble residue was separated by centrifugation. The solution plus the residue washing solutions (0.3 mol L^{-1} HCl solution) were then transferred to another stoppered polypropylene flask and the volume was set to 25 mL.

2.3.2. Sorption on PUF

The experiments were carried out by batch process at $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. A known aliquot of gold (III) standard solution in a 0.3 mol L^{-1} HCl medium containing up to $1000 \mu\text{g}$ of gold was transferred to a 50 mL stoppered polypropylene flask and the volume was set to 25 mL with a 0.3 mol L^{-1} HCl solution. Then, a $40 \pm 3 \text{ mg}$ portion of ground PUF

(15–50 mesh) was added and the system was mechanically shaken until the equilibrium was established. Afterwards, the EPU was filtered by means of a vacuum system, using a rapid filtration disk paper in order to obtain a homogeneous tablet of 1.3 cm diameter. The tablet was dried by squeezing under vacuum, covered with a Mylar® film and taken to the EDXRF spectrometer to measure the characteristic X-ray intensity of the gold sorbed on PUF.

Solid calibration standards of gold (III) sorbed on PUF were prepared in the same way through proper addition to the system of aliquots of the gold standard solution containing 5 to 25 µg Au mass.

3. Results and discussions

3.1. Effect of hydrochloric acid concentration

In order to investigate the effect of HCl concentration on gold (III) sorption, 1000 µg of gold in 25 mL hydrochloric acid solution in the concentration range of 0.01 to 1.00 mol L⁻¹ was extracted for 30 min, following the “General procedure” (Section 2.3). The fluorescence intensity signal of the gold sorbed on PUF remained linear and constant within the evaluated concentration range. Bashammakh et al. [14] have pointed out that in acidic pH, the high retention of gold (III) species by unloaded PUF is most likely attributed to the protonation of chelating groups (ether and/or urethane linkages) in the sorbent, according to their pK_a values of 3 and 6, respectively. Therefore, gold sorption from HCl solution is favored by the formation of a complex ion association between the anionic complex [AuCl₄]⁻ and the protonated PUF. The suggested sorption mechanisms reported in the literature could explain the obtained results in the studied acidity range (pH 0–2). In this case the mentioned PUF groups were protonated and the system attained the required conditions for gold extraction and hence no variation (increase or decrease) on gold sorption by PUF was observed. Thereby, 0.3 mol L⁻¹ HCl was chosen to be used in the experiments.

3.2. Effect of shaking time

The time dependence on gold sorption was studied by varying the time of contact from 0.25 to 11 min. The extraction system showed rapid kinetic sorption and the equilibrium was attained within 2 min shaking time, for 100 µg Au in a 0.3 mol L⁻¹ HCl medium. This result was supported by a half-life (t_{1/2}) sorption value of 0.83 ± 0.09 min. The t_{1/2} value was calculated from the slope of the linear curve obtained by the plot of ln (C_t/C₀) versus time (min), for the sorption of Au (III) onto PUF, where C₀ and C_t are the gold concentrations (µg mL⁻¹) in the solution before and after sorption by PUF, respectively. A shaking time of 15 min was found appropriate to ensure maximal extraction.

3.3. Effect of the mass of PUF and sorption capacity

The effect of the PUF amount on gold sorption was investigated by varying the mass of PUF from 5 to 120 mg. Quantitative sorption was obtained from 5 mg PUF to 100 µg Au in a 0.3 mol L⁻¹ HCl medium. Therefore, 40 mg of PUF was selected for further experiments taking into account the acquisition of a PUF tablet with somewhat larger diameter than 10 mm and suitable thickness to get the maximal use of the incident X-ray beam (10 mm collimator) in the irradiation of the Au-PUF tablet, as displayed in Fig. 1.

For determination of the gold sorption capacity, 40 ± 3 mg of PUF was equilibrated with 25 mL of different concentrations (4–140 µg mL⁻¹) of Au (III) solutions in a 0.3 mol L⁻¹ HCl medium. After extraction under optimum conditions, the gold concentration remaining in the aqueous phase was determined by FAAS. The amount of gold III retained on the PUF was determined from the difference between the concentration of the gold (III) solution before and after extraction with PUF. A breakthrough curve was gained by plotting the concentration (µg mL⁻¹) vs. the micrograms of gold (III) adsorbed per gram of

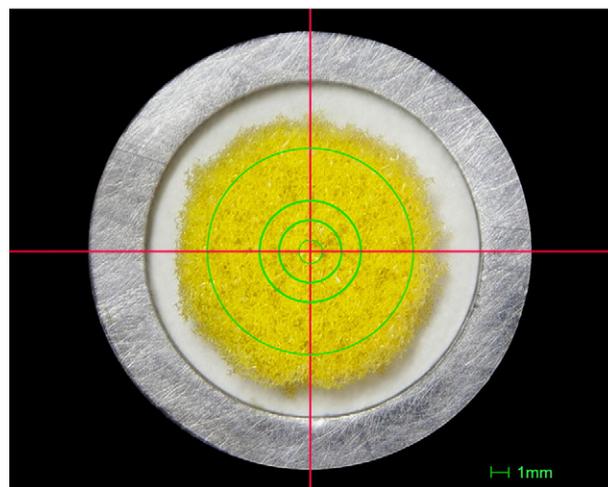


Fig. 1. Photo of the PUF tablet loaded with gold against the beam incident X-ray.

PUF. From the breakthrough curve, the maximum gold amount adsorbed on 1.0 g PUF was 64.36 mg. This result indicates that a mass of 40 mg PUF is suitable for the preconcentration and subsequent determination of gold by EDXRF in ore samples.

3.4. Analytical characteristics of the Au–HCl–PUF–EDXRF system

Linearity, detection (LD) and quantification limits were investigated under the optimized experimental conditions. The gold amount in a 25 mL solution varied from 5 to 25 µg. A linear fit was obtained by the plot of the initial gold mass in the bulk solution vs. its respective X-ray fluorescence intensity signal (I) on the ground PUF after the sorption process. The mean equation (n = 10) of the linear analytical curve fitted is expressed as: I(CPS) = 0.0860[Au µg] + 0.0242, giving a correlation coefficient of r = 0.9994. The slope (a) corresponds to the calibration sensitivity in CPS µg⁻¹. The detection limit (3 σ_{y/x}/a) and the quantification limit (10 σ_{y/x}/a) of gold in ore sample were 1.36 and 4.53 µg g⁻¹, respectively, where σ_{y/x} is the standard deviation of the linear coefficient of the fitted analytical curve [21].

3.5. Effect of foreign ions

The effect of Al, Cu (II), Fe (III), Mn (II) and Ni species, commonly found in gold ores, and which are likely to remain in HCl solution after leaching the ore with aqua regia, has been investigated under the best extraction conditions by EDXRF measurement of the gold intensity signal on PUF after the sorption process. The interfering ions were added individually to a solution containing 100 µg Au (III) in a 10:1 interfering to Au ratio and submitted to the “General procedure” (Section 2.3). The results show that the presence of 1 mg of these elements has no significant effect on gold sorption. On the other hand, the presence of 1 mg Fe (II) reduced the gold intensity signal by 80%. However, after sample digestion with aqua regia, Fe is found as Fe (III) ion and such interference is not relevant.

Table 2
Determination of gold by PUF–EDXRF system in reference materials.

Standard	N ^a	Au (µg g ⁻¹) Found	Au (µg g ⁻¹) Certified value	% RSD
SN38	11	8.61 ± 0.49	8.57 ± 0.06	5.7
MA-1	5	17.4 ± 1.1	17.8 ± 0.2	6.4
CETEM-03	7	3.45 ± 0.22	3.33	6.4

^a Number of determinations.

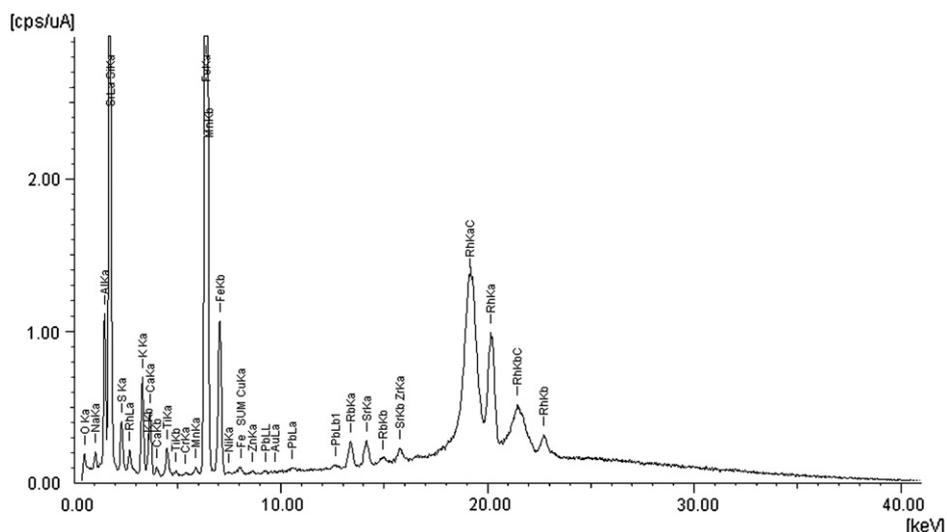


Fig. 2. EDXRF spectrum of the SN38 reference material.

3.6. Applications

The method developed in this work was applied in the determination of gold on Rocklabs SN38, Canmet MA-1 reference materials and CETEM-03 gold secondary standard (available from Centro de Tecnologia Mineral/MCTI-Brazil). The results of the analysis are shown in Table 2. The uncertainty in the measurement (at a confidence level of 95%) corresponds to the uncertainty accumulated in the steps of leaching, sorption and measurement by EDXRF. The results are in good agreement with the gold certified values, with an average relative standard deviation (RSD) of 6%. Fig. 2 shows the EDXRF spectrum of the SN38 reference material and Fig. 3 compares the EDXRF spectra of the blank and SN38 reference material sample, after extraction and preconcentration by PUF. In the spectrum of the sample shown in Fig. 3, besides the Au, the presence of Cu, Zn and Fe is observed, which are also identified on the blank spectrum. The presence of such elements is probably due to impurities introduced during PUF synthesis

and thus hardly eliminated after their formation [22]. Therefore, the Au–HCl–PUF–EDXRF system presents a selective method for separation, preconcentration and determination of Au (III).

4. Conclusions

The proposed sorption system Au–HCl–PUF, in association with the direct measurement by EDXRF, is a simple, rapid, selective and reproducible method for separation, pre-concentration and determination of gold. The studied sorption system shows rapid kinetic and high preconcentration factor within the HCl concentration range of 0.01 to 1.00 mol L⁻¹. The sensitivity has increased by a factor of 25, when compared to direct determination of gold in ore samples by EDXRF. The method was successfully applied to determine gold in ore reference materials. The results are in good agreement with the certified gold values at 95% confidence level. An average relative standard deviation (RSD) of 6% was obtained for the reference materials analyzed.

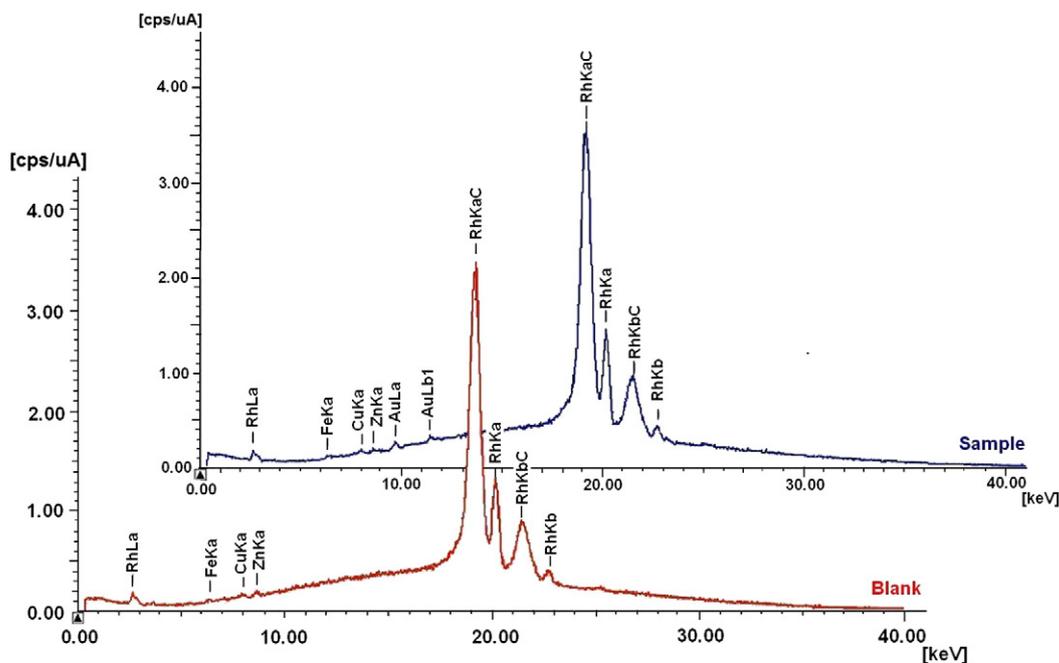


Fig. 3. EDXRF spectra of the blank and the SN38 reference material sample after digestion and preconcentration on PUF.

Acknowledgments

The authors are grateful to IEN, IQ-UFRJ and CETEM for the use of their facilities.

References

- [1] R.B.E. Trindade, O.B. Filho (Eds.), *Extração de Ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2002.
- [2] K. Pyrzynska, Sorbent materials for separation and preconcentration of gold in environmental and geological samples—a review, *Anal. Chim. Acta.* 741 (2012) 9–14.
- [3] H.J.M. Bowen, Absorption by polyurethane foam; new method of separation, *J. Chem. Soc. A* (1970) 1082–1085.
- [4] V.A. Lemos, M.S. Santos, M.J.S. Santos, W.N.L. Santos, A.S. Souza, D.S. Jesus, C.F. Virgens, M.S. Carvalho, N. Oleszczuk, M.G.R. Vale, B. Welz, S.L.C. Ferreira, Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration—a review, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 4–12.
- [5] H. Zhihui, Gold in Tuanjiegou natural waters: a method of determination by preconcentration with pretreated polyurethane foam in the field, *J. Geochem. Explor.* 33 (1989) 255–259.
- [6] A.B. Farag, M.H. Soliman, O.S. Abdel-Rasoul, M.S. El-Shahawi, Sorption characteristics and chromatographic separation of gold (I and III) from silver and base metal ions using polyurethane foams, *Anal. Chim. Acta.* 601 (2007) 218–229.
- [7] L. Yinxiu, W. Xiaoling, A rapid field analytical method for gold in geochemical exploration, *J. Geochem. Explor.* 55 (1995) 49–53.
- [8] M.S. EL-Shahawi, A.S. Bashammakh, A.A. Al-Sibaai, M.I. Orif, F.M. Al-Shareef, Solid phase preconcentration and determination of trace concentrations of total gold (I) and/or (III) in sea wastewater by ion pairing impregnated polyurethane foam packed column prior flame atomic absorption spectrometry, *Int. J. Miner. Process.* 100 (2011) 110–115.
- [9] E.A. Moawed, N. Burham, M.F. El-Shahat, Selective separation and determination of copper and gold in gold alloy using ion exchange polyurethane foam, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 30 (2007) 1903–1914.
- [10] T. Braun, A.B. Farag, The recovery of gold from alkaline cyanide media with a polyurethane foam sorbent, *Anal. Chim. Acta* 153 (1983) 319–323.
- [11] R.D. Oleschuk, A. Chow, The separation and isolation of gold by selective extraction and transport through a polyurethane ether-type membrane, *Talanta* 43 (1996) 1545–1554.
- [12] K. Rzeszutek, A. Chow, Extraction of metal–dye ion-association complexes by thin ether-type polyurethane membranes, *J. Membr. Sci.* 181 (2001) 265–277.
- [13] E.A. Moawed, Effect on the chromatographic behavior of gold of the process used to acid-wash polyurethane foam, *Chromatographia* 67 (2008) 77–84.
- [14] A.S. Bashammakh, S.O. Bahaffi, F.M. Al-Shareef, M.S. El-Shahawi, Development of an analytical method for trace gold in aqueous solution using polyurethane foam sorbents: kinetic and thermodynamic characteristic of gold (III) sorption, *Anal. Sci.* 25 (2009) 413–418.
- [15] E.A. Moawed, M.F. El-Shahat, Synthesis, characterization of low density polyhydroxy polyurethane foam and its application for separation and determination of gold in water and ores samples, *Anal. Chim. Acta* 788 (2013) 200–207.
- [16] M.S. Carvalho, J.A. Medeiros, A.W. Nóbrega, J.L. Mantovano, V.P.A. Rocha, Direct determination of gallium on polyurethane foam by X-ray fluorescence, *Talanta* 42 (1995) 45–47.
- [17] M.S. Carvalho, M.L.F. Domingues, J.L. Mantovano, E.Q.S. Filho, Uranium determination at ppb levels by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 1945–1949.
- [18] E.M.M. Ferreira, R.J.A. L'Amour, J.M.N. Carmo, J.L. Mantovano, M.S. Carvalho, Determination of Hg from Cu concentrates by X-ray fluorescence through preconcentration on polyurethane foam, *Microchem. J.* 78 (2004) 1–5.
- [19] S. Peräniemi, J. Parkkinen, K. Smolander, H. Mustalahti, M. Ahlgrén, Determination of gold in ore samples by EDXRF after thiourea leaching and adsorption on activated charcoal, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 343 (1992) 292–296.
- [20] M.I.M.S. Bueno, L.C. Amaral, X-ray fluorescence determination of adsorbed copper on activated charcoal after glycerin complexation, *Quim. Nova* 21 (4) (1998) 434–436.
- [21] C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Howood, New York, 1994.
- [22] T.M. Schmitt, Polyurethanes, in: P.J. Worsfold, A. Townshend, C.F. Poole (Eds.), 2nd ed., *Encyclopedia of Analytical Science*, vol. 7, Elsevier, Oxford, 2005, pp. 266–272.