



RESULTADOS PRELIMINARES DA DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA E OURO POR *FIRE ASSAY* COM SULFETO DE NÍQUEL E ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

JORGE A. P. S.⁽¹⁾; ENZWEILER, J.⁽¹⁾; FIGUEIREDO, A. M. G.⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Geociências, UNICAMP, CP 6152, Campinas, SP, CEP 13083-970; e-mail: jacinta@ige.unicamp.br

⁽²⁾ Supervisão de Radioquímica, IPEN-CNEN/SP CP 11049, São Paulo, SP, CEP 05422-970; e-mail: grafigue@ih0.ipen.br

RESUMO

O *fire assay* usando como coletor o sulfeto de níquel visa a separação e pré-concentração dos elementos do grupo da platina (EGPs: Pd, Pt, Os, Rh, Ir e Ru) e ouro possibilitando a sua determinação em amostras geológicas. Este método foi empregado usando botões de massa reduzida (< 2,0 g). Após a dissolução do botão e filtração do resíduo, a análise dos EGPs foi realizada por ativação com nêutrons instrumental. Os resultados preliminares obtidos mostram uma boa concordância com os valores certificados na amostra de referência internacional GPT6 para os elementos Pd, Rh, Ir e Os, enquanto os valores obtidos para Pt, Ru e Au estão abaixo dos certificados. Estes resultados são discutidos e os limites de detecção do método são apresentados.

Palavras-Chave : platina, elementos do grupo da platina, EGPs, PGE, *fire assay*, sulfeto de níquel, análise por ativação com nêutrons.

INTRODUÇÃO

A determinação dos elementos do grupo da platina (EGPs: Pd, Pt, Os, Rh, Ir e Ru) em amostras geológicas é um dos tópicos que mais tem gerado contribuições na literatura internacional em anos recentes. As razões para este interesse são as mais variadas. A importância econômica e tecnológica dos EGPs justifica o grande interesse do setor mineral por estes elementos. A concentração dos EGPs também é utilizada em estudos petrogenéticos e neste caso é fundamental o acesso a metodologias analíticas com baixos limites de detecção e, nas quais todos os elementos do grupo são determinados.

Do ponto de vista analítico, uma das dificuldades associadas com a determinação dos EGPs é o fato destes elementos ocorrerem em concentrações muito baixas na maior parte das amostras (ng g^{-1} ou sub-ng g^{-1}), de forma que é fundamental a utilização de técnicas analíticas de grande sensibilidade na sua determinação. Além disto, os EGPs também podem ocorrer distribuídos em algumas fases minerais não homoganeamente dispersas nas rochas de interesse. Estes aspectos necessariamente significam que amostras maiores devem ser usadas para realizar a análise, e que algum método de pré-concentração para separar os EGPs de sua matriz deve ser empregado.

Williamson e Savage (1965) propuseram o primeiro método separação por *fire assay* com sulfeto de níquel, para osmirídio. Posteriormente, a técnica foi aplicada aos demais EGPs (Robért e Palmer, 1971), sendo hoje o método mais aceito de separação e pré-concentração destes elementos, embora ainda persistam alguns problemas, principalmente com relação a contaminação de alguns reagentes e incertezas relativas a perdas dos EGPs nas diversas fases do procedimento analítico.

Para minimizar o problema do branco foi introduzido o uso do botão de NiS de tamanho reduzido, que emprega quantidades menores de níquel e enxofre (Asif & Parry, 1989). No presente trabalho, são apresentados os resultados preliminares do desenvolvimento da

metodologia de pré-concentração dos EGPs por *fire assay* com sulfeto de níquel e a sua determinação por ativação com nêutrons instrumental.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

FIRE ASSAY

O *fire assay* foi realizado em cadinho de argila refratária, onde 10 g de amostra foi misturada com 10 g de carbonato de sódio, 20 g de tetraborato de sódio, 1 g de sílica (todos P.A., Merck), 1g de níquel (INCO) e 0,75 g enxofre purificado (Merck). A mistura foi fundida inicialmente a 950 °C (30 minutos) e depois a 1050 °C (30 minutos). Após o resfriamento, o copo de argila foi quebrado e o botão de sulfeto de níquel depositado no fundo do copo foi separado da fase vítrea. O botão foi triturado num moinho vibratório e o sulfeto de níquel foi dissolvido em 20 mL de ácido clorídrico concentrado (P. A., Merck), com aquecimento em banho-maria. Após a dissolução, o resíduo foi filtrado numa membrana com poros de 0,45 µm e o resíduo foi lavado com água ultrapura. O filtro foi mantido em dessecador até a secagem completa. Um branco foi preparado da mesma forma, sendo a amostra substituída por 10 g de sílica (P.A., Merck).

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

O padrão analítico foi preparado pipetando uma alíquota de 50 µL de uma solução multielementar dos EGP (Specpure - Johnson Matthey), contendo 100 µg/mL de Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Rh e Au, em papel de filtro Millipore sob lâmpada de raios infravermelhos.

Os filtros contendo as amostras e os padrões foram dobrados e inseridos em envelopes de polietileno, que foram selados a quente e foram efetuadas duas irradiações.

Para a irradiação curta as amostras e os padrões foram colocados em recipientes de polietileno especialmente desenvolvidos para uso no sistema pneumático do reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

As amostras foram irradiadas por 5 minutos num fluxo de nêutrons térmicos de $5 \cdot 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após um tempo de decaimento de 5 min as medidas da atividade gama foram efetuadas em um espectrômetro de raios gama, constituído de um detetor de Ge hiperpuro CANBERRA, com resolução de 1,9 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co , ligado a um analisador multicanal e eletrônica associada. Para a análise dos espectros de raios gama foi utilizado o programa VISPECT, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica. Os tempos de contagem foram de 3 minutos.

A concentração do Rh foi calculada pelo pico de 51,4 keV do $^{104\text{m}}\text{Rh}$ ($t_{1/2}=4,41 \text{ min}$) e a do Pd pelo pico de 188,9 keV do $^{109\text{m}}\text{Pd}$ ($t_{1/2}=4,69 \text{ min}$).

Para a irradiação longa as amostras e padrões foram inseridos em recipientes de alumínio e reirradiados por 8 horas em um fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Após um tempo de decaimento entre 24 e 48 horas, as amostras foram medidas novamente para ^{109}Pd ($E_{\gamma}=88,0 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 13,5 \text{ h}$), ^{199}Au (para a Pt) uma vez que: $^{198}\text{Pt}(n,\gamma)^{199}\text{Pt}(\beta)^{199}\text{Au}$ ($E_{\gamma} = 158,3 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 3,15 \text{ d}$), ^{191}Os ($E_{\gamma} = 129,4 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 14,6 \text{ d}$), ^{198}Au ($E_{\gamma} = 411,8 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 64,8 \text{ h}$) e ^{192}Ir ($E_{\gamma} = 316,5 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 74,2 \text{ d}$). Após 7 dias de decaimento, foi determinada a concentração de Ru pelo radioisótopo ^{103}Ru ($E_{\gamma} = 497,0 \text{ keV}$, $t_{1/2} = 38,9 \text{ d}$).

Os tempos de contagem variaram de 3600 a 25000s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 mostra as concentrações obtidas e os valores certificados para a amostra de referência GPt6, preparada e distribuída pelo Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, da China. Esta amostra é um minério de baixo teor, e foi descrita como um piroxênio-peridotito. Os resultados apresentados correspondem a uma única determinação e a incerteza associada com as contagens durante a espectroscopia gama. Os valores obtidos podem ser classificados em duas categorias: os resultados de ósmio, irídio, ródio e paládio próximos ou muito próximos do valor certificado. Para a platina, o rutênio e o ouro, a concentração medida representa aproximadamente 50% do valor certificado. A interpretação destes resultados ainda não pode ser definitiva e um número maior de análises deve ser feito para avaliar a precisão da metodologia. Da mesma forma, a exatidão também precisa ser melhor avaliada fazendo-se a análise de outras amostras de referência, de preferência com teores mais baixos dos EGPs.

O fato dos valores obtidos para Pt, Ru e Au ser aproximadamente a metade do valor esperado pode estar relacionado com três fatores. O primeiro deles pode ser a dissolução de alguns dos sulfetos dos metais nobres durante a etapa de dissolução do botão de sulfeto de níquel. Um segundo momento em que pode ter havido perdas é durante a própria filtração do resíduo, que é feita em membranas com tamanho de poro de 0,45 μm . Este tamanho de poro pode não ser suficientemente pequeno para reter todas as partículas presentes na solução. Na etapa de filtração também foi observada uma dificuldade de ordem prática que é a possível perda de parte do resíduo por flotação e aderência no recipiente de filtração. Esta dificuldade deverá ser facilmente corrigida e as duas primeiras serão melhor avaliadas. Outro aspecto a considerar é que a quantidade de amostra tomada (10 g) para o *fire assay* pode não ter sido suficiente em termos de sua representatividade. De acordo com o certificado de análise recebido, a quantidade desta amostra considerada representativa é 40 g. Outras análises devem ser feitas com amostras que não tenham esta limitação.

Na tabela 2 são apresentados os limites de detecção da metodologia. Os limites de detecção obtidos são comparáveis com os de outros autores que fizeram uso da mesma metodologia. Li & Tong (1995) obtiveram limites de detecção bem inferiores. Para melhorar os limites de detecção, uma quantidade maior de amostra pode ser utilizada. A otimização de algumas etapas da metodologia também deverá ser efetuada.

CONCLUSÕES

A boa concordância entre os resultados preliminares obtidos e os valores certificados para os elementos Pd, Ir, Rh e Os numa amostra de referência demonstram que com mais estudos os resultados de Pt, Ru e Au também deverão se aproximar mais dos esperados. Os limites de detecção, também poderão ser diminuídos com o emprego de amostras maiores e aperfeiçoamentos na metodologia.

AGRADECIMENTOS : Este trabalho foi realizado com o auxílio financeiro da FAPESP, CAPES, CNPq e PADCT.

REFERÊNCIAS

ASIF, M. & PARRY, S. J. (1989) Elimination of reagent blank problems in the *fire assay* preconcentration of the platinum-group elements and gold with a nickel sulphide bead weighing less than one gram. *Analyst* **114**:1057-1059.

LI, X. & TONG, C. (1995) Neutron activation analysis after a nickel sulphide *fire assay* concentration for determination of all platinum group elements in rocks. *J. Radiochem. Nucl. Chem*, **196**:11-14.

ROBÉRT, R.V.D.; VAN WYK, E; PALMER, R. (1971) Concentration of noble metals by a *fire assay* technique using nickel-sulphide as a collector. National Institute for Metallurgy, S. Africa, Report No. **1371**.

WILLIAMSON, J.E. & SAVAGE, J.A. (1965) The determination of osmiridium in Witwatersrand ores. *J. of the S. Africa Institute of Mining and Metallurgy*, **65**:343-356.

Tabela 1. Concentração obtida dos elementos do grupo da platina e ouro após o *fire assay* com sulfeto de níquel e análise por ativação com nêutrons e valores certificados na amostra de referência GPT6.

ELEMENTO	Concentração obtida (ng g ⁻¹)	Valores certificados e desvio padrão (ng g ⁻¹)
Pt	213 ± 4	440 ± 37
Pd	502 ± 32	568 ± 51
Os	10,5 ± 3	15,6 ± 2,0
Ru	8 ± 0,7	13 ± 1
Ir	31 ± 2	28 ± 7
Rh	19 ± 1,5	22 ± 3
Au	25 ± 2	(45)

Tabela 2. Limites de detecção (3σ) para a metodologia empregada.

ELEMENTO	LIMITES DE DETECÇÃO (ng g ⁻¹)
Pt	9
Pd	6
Rh	1
Ir	0,2
Os	2
Ru	3
Au	0,03