

**TECNOLOGIA
MINERAL**

DEGRADAÇÃO DE CIANETOS POR HIPOCLORITO DE SÓDIO

60

ANTONIO CARLOS AUGUSTO DA COSTA



CETEM

PRESIDENTE DA REPÚBLICA
Fernando Collor de Mello

SECRETÁRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
Hélio Jaguaribe de Mattos

PRESIDENTE DO CNPq
Marcos Luiz dos Mares Guia

DIRETOR DE UNIDADES DE PESQUISA
Lindolpho de Carvalho Dias

DIRETOR DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO
Jorge Almeida Guimarães

DIRETOR DE PROGRAMAS
Ivan Moura Campos

CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

DIRETOR
Roberto C. Villas Bôas

VICE-DIRETOR
Peter Rudolf Seidl

DEPTO. DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS - DTM
Adão Benvindo da Luz

DEPTO. DE METALURGIA EXTRATIVA - DME
Juliano Peres Barbosa

DEPTO. DE QUÍMICA INSTRUMENTAL - DQI
Roberto Rodrigues Coelho

DEPTO. DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO - DES
Ana Maria B. M. da Cunha

DEPTO. DE ADMINISTRAÇÃO - DAD
Clarice Dora Gandelman

DEGRADAÇÃO DE CIANETOS POR HIPOCLORITO DE SÓDIO

Antonio Carlos Augusto da Costa*



1992

* Engenheiro Químico, M.Sc. em Tecnologia de Processos Bioquímicos

DEGRADAÇÃO DE CIANETOS POR HIPOCLORITO DE SÓDIO
SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM/CNPq

FICHA TÉCNICA

COORDENAÇÃO EDITORIAL

Francisco Rego Chaves Fernandes

REVISÃO

Dayse Lúcia M. Lima

EDITORIAÇÃO ELETRÔNICA

Fátima da Silva C. Engel

Márcio Luís D. Lima

ILUSTRAÇÃO

Jacinto Frangella

Pedidos ao:

CETEM/CNPq - Centro de Tecnologia Mineral

Departamento de Estudos e Desenvolvimento - DES

Rua 4 - Quadra D - Cidade Universitária - Ilha do Fundão

21949 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

Fone: (021) 260-7222 - Ramal: 218 (BIBLIOTECA)

Solicita-se permuta.

We ask for change.

Costa, Antonio Carlos Augusto da

Degradação de Cianetos por Hipoclorito de Sódio / Por

Antonio Carlos Augusto da Costa. - Rio de Janeiro:

CETEM/CNPq, 1991.

36 p. - (Série Tecnologia Mineral, 60)

1. Cianetos 2. Cloração 3. Hipoclorito de sódio
4. Tratamento de efluentes 5. Separação (Química).
I. Título II. Série.

ISSN 0103-7382

ISBN 85-7227-028-0

CDD 660.2

**TECNOLOGIA
MINERAL**

DEGRADAÇÃO DE CIANETOS POR HIPOCLORITO DE SÓDIO

60

ANTONIO CARLOS AUGUSTO DA COSTA



CETEM

APRESENTAÇÃO

Os agentes extratantes de ouro, quer sejam eles o cianeto, o mercúrio, ou a tiouréia, apresentam o inconveniente das suas toxicidades, as quais, embora distintas, devem ser eliminadas nos efluentes industriais.

Novos desenvolvimentos de extratores estão em estudos, sendo um dos mais promissores aquele referente ao uso dos brometos. Entretanto, comercialmente, predominam o cianeto e o mercúrio.

O presente trabalho, parte do Programa Metais Preciosos em andamento no CETEM, apresenta um estudo sobre a degradação do cianeto, através do hipoclorito de sódio.

Rio de Janeiro, Julho de 1992.

ROBERTO C. VILLAS BÔAS

SUMÁRIO

Resumo	1
Abstract	1
1. Introdução	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 - Química da Cianetação	4
2.2 - Parâmetros Relevantes na Cianetação	6
2.3 - Toxicidade do Cianeto	6
2.4 - Processos de Tratamento de Efluentes Cianetados	9
2.5 - O Processo de Cloração Alcalina de Cianetos	10
3. Materiais e Métodos	12
3.1 - Síntese dos Ensaio	12
3.2 - Métodos de Análise	13
3.2.1 - Concentração de cianeto livre	13
3.2.2 - Concentrações de metais	13
3.2.3 - Medida do pH	14
3.2.4 - Adição de hipoclorito estequiométrico	14
3.2.5 - Salinidade	14
4. Resultados e Discussões	15
4.1 - Estabilidade do Agente Oxidante	15
4.2 - Degradação de Soluções Cianetadas por Hipoclorito de Sódio	17
4.2.1 - Soluções contendo 100mg/l de cianeto	17
4.2.2 - Estudo do perfil de concentração de cianeto durante o tratamento	19
4.2.3 - Soluções contendo 200mg/l de cianeto livre	19
4.2.4 - Soluções contendo 200mg/l de cianeto livre e metais	22
4.2.5 - Soluções contendo 250 a 400mg/l de cianeto livre	25
4.2.6 - Precipitação de metais por hipoclorito de sódio	25
4.2.7 - Comportamento do pH durante o processo	26
4.2.8 - Salinidade da solução após tratamento	27
5. Conclusões	33
6. Bibliografia	34

RESUMO

O emprego de hipoclorito de sódio para degradação de cianetos a partir de soluções de cianeto de sódio e de cianetos metálicos foi avaliado, em escala de laboratório, em reatores agitados. A cinética da degradação, bem como o comportamento dos metais durante o processo foram estudados. Os resultados mostraram um gasto de oxidante acima do previsto pela estequiometria da reação, com degradação completa dos cianetos de cobre, zinco e cádmio. Os cianocomplexos metálicos de prata e ferro foram os mais recalcitrantes ao processo.

ABSTRACT

The use of sodium hypochlorite was evaluated for the degradation of cyanide solutions and metallic cyanide complexes, in laboratory scale, in agitated reactors. The kinetics of the degradation, as well as the metals stability during the process were studied. The results showed a consumption of the oxidising agent higher than the one expected by the reaction. Copper, zinc and cadmium cyanides were completely oxidised, but silver and iron cyanide complexes showed to be the most recalcitrant in the process.

1. INTRODUÇÃO

A extração de metais preciosos, fundamentalmente ouro e prata, a partir de minérios que os contenham, envolve o tratamento com soluções concentradas de cianeto. As primeiras observações acerca desse processo para extração de metais preciosos datam do século XVIII (Mellor, 1923).

Efetivamente, o processo foi reconhecido em 1887, a partir dos trabalhos de MacArthur e Forrest para lixiviação de ouro e prata. Este processo de solubilização de ouro tornou-se clássico e empregado mundialmente. Uma de suas principais limitações, no entanto, é o fato de ocorrer a geração de efluente com teores elevados de cianeto, altamente tóxico.

Outros agentes lixiviantes já foram empregados para a recuperação de metais nobres como substituintes do cianeto. Esses agentes podem ser a tiouréia (Plaksin, 1940) ou polissulfatos de amônio (Kakovskii, 1962), por exemplo. Aliado à menor toxicidade desses compostos, aspectos de natureza econômica também contribuem para o emprego desses solventes. No entanto, até o momento, não se conhecem aplicações comerciais do processo envolvendo um ou outro.

A alta concentração de cianetos nos efluentes provenientes de processos de recuperação de metais por cianetação exige tratamento rigoroso para descarte. Esse tratamento deverá levar a concentração de cianetos em solução a um nível tal que atenda às especificações da legislação vigente.

Para o tratamento de efluentes cianetados, várias rotas de tratamento encontram-se estabelecidas: oxidação por compostos de cloro (cloração alcalina), oxidação por peróxido de hidrogênio, emprego de mistura SO_2 /ar, degradação biológica etc.

Cada um desses processos apresenta limitações e vantagens; a escolha do método de tratamento mais adequado deverá ser efetua-

da a partir da análise de uma série de parâmetros que determinarão o emprego de um ou outro processo. Esses parâmetros envolvem, basicamente, aspectos ligados à composição do efluente e aspectos operacionais dos processos.

No presente trabalho, após breve discussão sobre alguns aspectos relevantes ligados a todos os processos de efluentes cianetados, serão apresentados os resultados provenientes do tratamento de soluções cianetadas pelo processo de cloração alcalina com emprego de hipoclorito de sódio. Vários parâmetros deste processo serão avaliados, destacando-se: concentração de cianeto em solução, efeito da presença de metais em solução, comportamento de pH, consumo de agente oxidante, cinética de reação e salinidade final da solução.

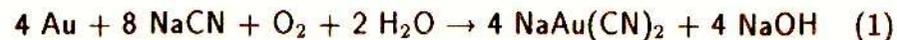
O estudo do processo de cloração alcalina aplicado ao tratamento de soluções cianetadas faz parte de um projeto que tem por objetivo avaliar métodos de degradação de cianetos, desenvolvendo capacitação na área. O trabalho vem sendo desenvolvido na Divisão de Biometalurgia e Tratamento de Efluentes, do Departamento de Metalurgia Extrativa, no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/CNPq.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Química da cianetação

Até o presente, várias foram as teorias descritas para elucidar o mecanismo de dissolução de metais preciosos com o emprego de soluções cianetadas. Com o passar do tempo essas teorias foram se sucedendo, muitas das vezes se completando quanto à fundamentação essencial que argumentavam. Uma das primeiras tentativas de elucidar o processo foi proposta por Elsner (1846). A base teórica de seu estudo residia no conhecimento da importância do oxigênio na dissolução de metais preciosos por cianetação, conforme

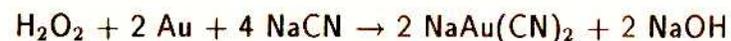
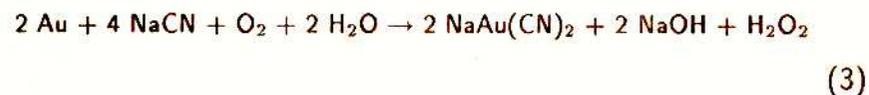
a Equação (1):



Posteriormente, Janin (1888) propôs uma nova teoria, contrária à de Elsner quanto à necessidade de oxigênio. Janin descreveu não ser necessária a presença do oxigênio para a dissolução do ouro, havendo geração de gás hidrogênio durante o processo, conforme exposto na Equação (2):



Bodländer (1896), seguindo a teoria de Elsner, considerou ser essencial a presença de oxigênio para o processo. No entanto, propôs essa dissolução ocorrendo em dois estágios, com formação de um composto intermediário, o peróxido de hidrogênio, conforme na Equação (3):



As equações propostas por Bodländer são, na verdade, a equação de Elsner com a contribuição adicional da identificação do intermediário H_2O_2 .

Outros autores atribuíram a outros compostos, que não o cianeto, o poder de agente ativo na dissolução do ouro. Christy (1896) supôs ser esse agente o gás cianogênio, proveniente da oxidação do cianeto. Posteriormente, Skey e Park (1897) mostraram não haver relação entre a dissolução do metal e a presença do cianogênio. Segundo MacArthur (1916), o cianeto era o agente oxidante, afirmação contestada pelas observações de Green (1913).

Atualmente, é reconhecida a ação do cianeto como agente ativo nesses processos (Barsky, 1934). Essa afirmação tem base na determinação das energias livres de formação de compostos de coordenação entre íons cianeto e íons metálicos. Dessa forma, os mecanismos propostos por Elsner e Bodländer são aqueles mais favoráveis termodinamicamente, sendo até hoje a base para estudos e aplicações de cianetações.

2.2 - Parâmetros Relevantes na Cianetação

Vários são os parâmetros que influenciam o processo de cianetação. Os mais relevantes são: a concentração de cianeto empregada, o pH, a temperatura, a aeração e a presença de determinados metais. Além desses fatores, uma série de outros podem retardar ou acelerar o processo. Destacam-se: o consumo de cianeto em função de reações paralelas e a formação de filmes superficiais, entre outros. A importância desses parâmetros será maior ou menor em função do material a ser cianetado, tendo sido citados apenas com o intuito de indicar a complexidade do processo, não sendo do escopo central de abordagem do texto em questão.

2.3 - Toxicidade do Cianeto

A ação tóxica do cianeto se manifesta em todas as espécies animais, sendo esse efeito variável de uma espécie para outra. O modo de ação específico do cianeto se baseia na inibição de metabolismos oxidativos, impedindo, dessa forma, a assimilação do oxigênio. O cianeto não se acumula nos organismos vivos, sendo a principal via de descontaminação sua conversão a tiocianato através da rodanase.

Em função da sua alta toxicidade, o trabalho com cianeto requer cuidados especiais quanto ao seu manuseio e emprego (Gannon, 1981). A toxicidade por exposição ao gás cianídrico é letal nas concentrações entre 100 e 300mg/l em apenas alguns minutos. A

absorção através da pele também é considerável, exigindo, dessa forma, rigoroso controle do seu manuseio.

Como o cianeto quase não é encontrado na natureza, a contaminação por ingestão de plantas ou animais expostos ao cianeto não é muito representativa. No entanto, a contaminação aguda (em soluções empregadas numa série de processos químicos), demanda rigoroso controle no despejo de efluentes que o contenham. Daí a necessidade de um processo para tratamento desses efluentes associado aos processos que empreguem cianetos.

O processo de tratamento a ser empregado para um determinado efluente será função, principalmente, das espécies químicas presentes nesse efluente. Como resultado de reações químicas que ocorrem durante o processo de cianetação, outros compostos serão formados. A presença de determinados metais, gerando compostos de coordenação distintos, será fator determinante na escolha de um processo de tratamento adequado. Esses compostos, de estabilidade variável, apresentarão diferentes graus de toxicidade; quanto mais estáveis forem, menos tóxico será seu efeito no meio ambiente. Comparativamente aos cianetos, ditos cianetos livres (CN^- , HCN), apresentarão estabilidades relativas distintas.

De acordo com Scott (1981) os principais componentes presentes num efluente de uma planta de cianetação são, além de tiocianatos, uma série de cianocomplexos metálicos (Tabela 1).

Tabela 1 - Cianocomplexos Metálicos - Estabilidade Relativa

CARACTERIZAÇÃO	PRINCIPAIS COMPOSTOS
Cianetos Livres	CN^- , HCN
Compostos Simples Prontamente Solúveis	NaCN , KCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$
Relativamente Insolúveis	$\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, CuCN , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN
Complexos Fracos	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{=}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{=}$
Complexos Moderadamente Fortes	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{=}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{=}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^{=}$
Complexos Fortes	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$

Fonte: Scott, J. S. e Ingles, J. C. - In "Canadian Mineral Processors - 13th Annual Meeting", Ottawa, Ontario, Canada, January 1981.

A estabilidade relativa desses complexos está associada à força relativa com que esses metais (ou o hidrogênio) se acham ligados ao cianeto. De uma forma geral, os complexos mais estáveis (cianocomplexos de ferro e cobalto) são os menos tóxicos, pelo fato de serem de dissolução lenta quando em solução. Sabe-se que o CN^- e o HCN são os mais tóxicos componentes desse grupo, em função do poder de hidrólise do CN^- , gerando o HCN , naturalmente

o mais tóxico de todos os componentes cianetados.

2.4 - Processos de Tratamento de Efluentes Cianetados

Conforme anteriormente mencionado, vários são os processos de degradação de cianetos. A escolha do processo mais adequado será função de uma série de parâmetros que deverão ser avaliados para cada efluente. Em se desejando fazer a regeneração, ao invés da degradação de cianetos, o mesmo critério é adotado, havendo, no entanto, a determinação básica de que deve existir em solução uma alta concentração de cianetos para justificar uma regeneração.

Piret (1989) faz uma avaliação dos principais processos de degradação e regeneração de cianetos. O trabalho ressalta a importância de três processos oxidativos: cloração alcalina, emprego da mistura SO_2/ar e oxidação por peróxido de hidrogênio. Ainda sobre métodos de degradação, Bakes (1976) avalia as vantagens em se combinar processos oxidativos com aquele propósito; para tal, descreve o efeito positivo da combinação entre cloração alcalina e peróxido de hidrogênio no tratamento de soluções concentradas em cianetos.

Com o objetivo de minimizar custos operacionais e de processos durante a cianetação, pode-se regenerar o cianeto presente nos efluentes. Atualmente, várias plantas operam esses processos, destacando-se: processo Golconda CPR (Gems, 1989), Cy-Tech (S/A Patent, 1986), Cutch (Amdel, 1989) e MNR (Potter, 1985). Da mesma forma como ocorre nos processos de degradação, a escolha do método de regeneração mais adequado será função de uma série de parâmetros.

No presente trabalho serão abordados apenas aspectos relativos ao processo de cloração alcalina para o tratamento de soluções concentradas em cianeto. Os demais processos de tratamento não serão aqui discutidos.

2.5 - O Processo de Cloração Alcalina de Cianetos

O processo de cloração alcalina de cianetos consiste na oxidação de compostos cianetados por ação de cloro gasoso ou de compostos de cloro (hipocloritos).

Em função do conhecimento já adquirido e da simplicidade operacional do processo, este é o mais largamente empregado no tratamento de efluentes cianetados. No entanto, é um processo que vem sendo gradualmente substituído por outros que não apresentem limitações pertinentes ao da cloração alcalina.

Essas limitações são, basicamente, de origem econômica; Scott (1981) descreveu as seguintes:

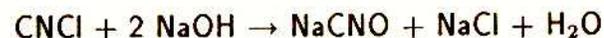
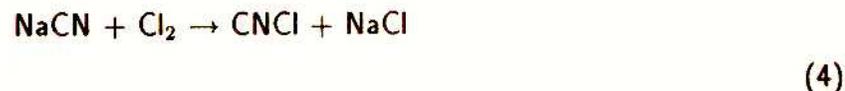
- alto gasto de agente oxidante para oxidação completa dos compostos;
- necessidade de rigoroso controle de pH, a fim de impedir a liberação do cloreto de cianogênio, altamente tóxico;
- necessidade de monitorar a salinidade do efluente, após tratamento, quanto aos níveis de cloro residual;
- impossibilidade de degradar ferrocianetos;
- impossibilidade de recuperar cianetos ou metais complexados, e
- formação de organoclorados durante o processo.

No entanto, uma série de fatores justifica o tratamento pelo processo de cloração alcalina:

- reações rápidas e completas;
- degradação de metais pesados em soluções;

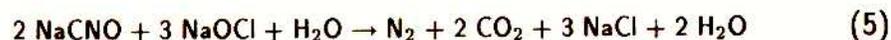
- disponibilidade de cloro sob formas diversas;
- possibilidade de condução do processo em operação contínua ou em bateladas, e
- simplicidade operacional.

Basicamente, a reação entre cianeto e cloro se processa em dois estágios. O primeiro consiste na oxidação do cianeto a cianato (também em dois estágios), conforme na Equação (4):



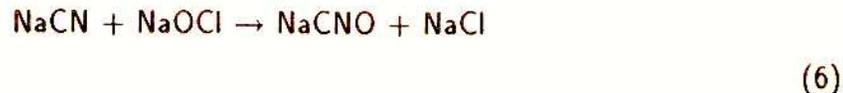
A primeira parte da reação independe do pH e se processa instantaneamente. A reação seguinte se processa em meio alcalino, devendo-se ter rigoroso controle do pH para acelerar a reação, evitando volatilização do cloreto de cianogênio formado na primeira etapa. Esta reação se processa num tempo relativamente curto (de 10 a 30 minutos), podendo ser ainda menor, se o pH de trabalho for corrigido para 10 - 11.

A segunda etapa da reação consiste na conversão final do cianeto a dióxido de carbono e nitrogênio, Equação (5):



Além do emprego de cloro gasoso como agente oxidante, pode-se empregar outras fontes de cloro, tais como: hipocloritos de sódio e cálcio. Contrariamente ao que ocorre quando do emprego de cloro gasoso, a ação oxidante dos hipocloritos não gera cloreto de cianogênio como intermediário nos primeiros estágios do processo.

As equações abaixo descrevem o processo de oxidação de cianeto por ação de hipocloritos de sódio e cálcio, Equação (6):



Analogamente ao que ocorre com a oxidação por cloro gasoso, a conversão do cianeto a produtos menos complexos demanda gasto adicional de agente oxidante.

Zaidi e Brodie (1984) avaliaram a operação de plantas de cloração alcalina operando no Canadá. Basicamente, todas operam com adição direta de cloro sob a forma gasosa em reatores de volume variável. A complexidade de um ou outro sistema era função direta do efluente a ser tratado em cada caso.

O resultado dessa avaliação mostrou ocorrer remoção aproximada de 99% do cianeto inicialmente presente, sendo a concentração final deste em torno de 1,0mg/l. Em todas as plantas foi observado um consumo excessivo de oxidante, devido à presença de componentes outros, consumidores de cloro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Síntese dos Ensaio

Os ensaios foram realizados com emprego de soluções sintéticas contendo NaCN, em reatores agitados com três litros de solução. As concentrações de cianeto empregadas foram de 100,0 a 400,0mg/l em soluções aquosas com pH 12,0 por adição de NaOH. Além de cianeto em solução foram conduzidos ensaios com adição de metais, sob a forma de sais. Assim, paralelamente ao comporta-

mento do cianeto durante o processo, as concentrações de zinco, cobre, cádmio, prata e ferro foram avaliadas durante a cloração do meio. Para avaliar a eficiência do processo quanto à degradação de cianeto e metais, promoveu-se gradual adição de cloro, sob a forma de hipoclorito de sódio, acompanhando-se as concentrações de cianeto e metais residuais, presentes em solução. O pH do meio também foi controlado no decorrer do processo devido à necessidade de ser mantido na faixa alcalina para não permitir volatilização do cianeto. Durante e após o tratamento com hipoclorito de sódio, a salinidade do efluente foi acompanhada devido à geração de cloreto de sódio durante o processo, o qual não deve permanecer em solução em altas concentrações.

3.2 - Métodos de Análise

3.2.1 - Concentração de cianeto livre

A concentração de cianeto livre em solução foi medida pelo método descrito por Lenahan e Murray-Smith (1986). Para baixas concentrações de cianeto (< 26,0mg/l CN⁻), o método não se mostrou adequado, sendo a determinação efetuada por métodos potenciométricos (Marins, 1989).

3.2.2 - Concentrações de metais

A concentração de metais em solução foi acompanhada por medidas em espectrofotômetro de absorção atômica, marca Varian Techtron, modelo AA5, após filtração da solução tratada com membrana Millipore de 0,22µm de poro, para retirada de impurezas suspensas no meio.

3.2.3 - Medida do pH

O pH foi controlado durante o processo com auxílio de um pHmetro, marca Analion, modelo PM 600.

3.2.4 - Adição de hipoclorito estequiométrico

O hipoclorito de sódio adicionado ao meio foi fatorado segundo o procedimento descrito em Scott (1939). O método se baseia na redução de iodeto a iodo pela presença do sal, sendo sua concentração determinada por reação com tiosulfato de sódio 0,1N.

3.2.5 - Salinidade

As medidas de salinidade do meio foram efetuadas com o emprego de um salinômetro, modelo S-1, marca Shibuya. A metodologia utilizada para emprego do aparelho foi desenvolvida pelo Departamento de Análises Química e Instrumental - DQI, em caráter experimental para o projeto "Degradação de Cianetos" (Marins, 1990).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados, a seguir, os resultados obtidos no estudo do processo de cloração alcalina para o tratamento de soluções cianetadas, com e sem adição de metais. Serão comentados, também, alguns procedimentos experimentais que não se constituem propriamente num ensaio do processo, mas que geraram informações importantes que indiretamente contribuíram para a condução dos ensaios. Basicamente, os resultados serão apresentados e discutidos por grupos, a saber: ensaios com emprego de 100, 200 e 300-400mg/l de cianeto, respectivamente. A seguir serão discutidos os ensaios realizados com adição de metais, avaliando-se seus efeitos no tratamento com hipoclorito de sódio.

4.1 - Estabilidade do Agente Oxidante

A estabilidade das soluções de hipoclorito de sódio empregadas nos ensaios foi avaliada através da medida do teor de cloro ativo em solução. A medida foi efetuada por titulação com tiosulfato de sódio em presença de iodo, conforme descrito em "Materiais e Métodos".

Foram colocados três litros de solução de hipoclorito de sódio comercial com água destilada em reatores, sob intensa agitação, com retiradas periódicas para medida de cloro ativo. Com isso, foi possível avaliar a estabilidade do agente oxidante nas condições de ensaio.

A Figura 1 ilustra o comportamento de uma solução concentrada e de duas soluções diluídas de hipoclorito de sódio. Verifica-se que nos três casos a solução de hipoclorito mostrou-se estável quanto ao teor de cloro ativo, por um período aproximado de 3 horas; a solução mais concentrada mostrou comportamento análogo num espaço de 5 horas.

O acompanhamento realizado nesse espaço de tempo é suficiente

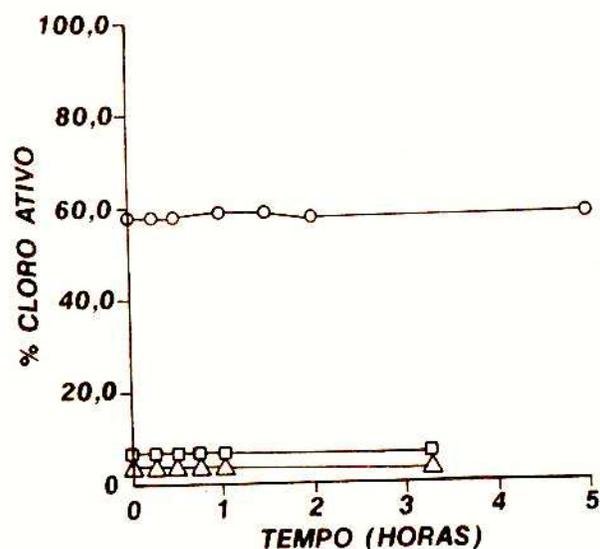


FIG.1 - ESTABILIDADE DE SOLUÇÕES DE NaOCl % CLORO ATIVO: 57,4%(o); 3,97%(Δ);7,18%(□).

para que se possam empregar soluções de hipoclorito de sódio nos ensaios de cloração alcalina. Isto porque, mesmo com degradação posterior de hipoclorito, os ensaios não seriam comprometidos, já que a reação de oxidação de cianetos pelo hipoclorito se processa num espaço de tempo comparativamente menor que 3 ou 5 horas.

4.2 - Degradação de Soluções Cianetadas por Hipoclorito de Sódio

4.2.1 - Soluções contendo 100mg/l de cianeto

A Figura 2 apresenta os primeiros resultados obtidos do tratamento de uma solução contendo 100mg/l de cianeto livre com hipoclorito de sódio comercial.

Foi adicionada a essa solução a quantidade estequiométrica de hipoclorito de sódio necessária para oxidar o cianeto. O cálculo se baseia na equação de oxidação de cianeto a cianato pelo hipoclorito. Pode-se verificar que a reação não é completa, não se chegando à concentração de cianeto livre esperada. Esse fato, comum em plantas de cloração alcalina, deve-se provavelmente à formação de intermediários na reação, ou ao consumo dos oxidantes por outros compostos que não os cianetos. Não deve ocorrer perda de hipoclorito por volatilização, já que foi verificada sua estabilidade nas condições de ensaio (Figura 1).

Quando a mesma solução foi tratada com um excesso de hipoclorito (além do previsto pela estequiometria), o cianeto atingiu uma concentração muito baixa, indicando a necessidade da adição desse agente em excesso para completa reação. Cabe observar que o tempo reacional é curto (em torno de 15 minutos), e que não ocorre degradação natural dos cianetos livres sem adição de oxidante nas condições de ensaio.

4.2.2 - Estudo do perfil de concentração de cianeto durante o tratamento

A Figura 3 ilustra o comportamento de soluções contendo 100mg/l de cianeto livre, frente ao tratamento com hipoclorito de sódio comercial. Em ambos os casos o tratamento mostrou-se efetivo, com adições graduais do oxidante. No entanto, o gasto de oxidante, conforme anteriormente já verificado, foi além do previsto pela estequiometria da reação do processo, sendo este excesso em torno de 100%.

Em ensaios também realizados em laboratório foi verificado que uma única adição de hipoclorito, equivalente (em massa) à anteriormente empregada nas adições parciais, levou a uma concentração final de cianeto livre idêntica, nas mesmas condições de ensaio, num espaço de tempo de 10 minutos. Esse fato ilustra, mais uma vez, que o tempo de residência no reator é curto, sendo a reação completa nesse espaço de tempo. Esse fato encontra respaldo na literatura (Bakes, 1976; Piret, 1989), onde dados de plantas operando o processo de cloração alcalina indicam tempos de residência bastante curtos.

4.2.3 - Soluções contendo 200mg/l de cianeto livre.

O comportamento verificado para essas soluções encontra-se demonstrado na Figura 4. Foi verificado, da mesma forma como ocorreu com as soluções contendo 100mg/l de cianeto livre, que para a degradação do cianeto em solução o gasto de agente oxidante implicou no emprego de um excesso de oxidante da ordem de 100%.

A realização desses ensaios serviu para demonstrar que um aumento na concentração de cianeto livre, de 100 para 200mg/l, não altera de forma significativa o tratamento pela cloração alcalina, havendo, em ambos os casos, os mesmos fatores limitantes. De forma análoga ao que foi verificado quando do tratamento

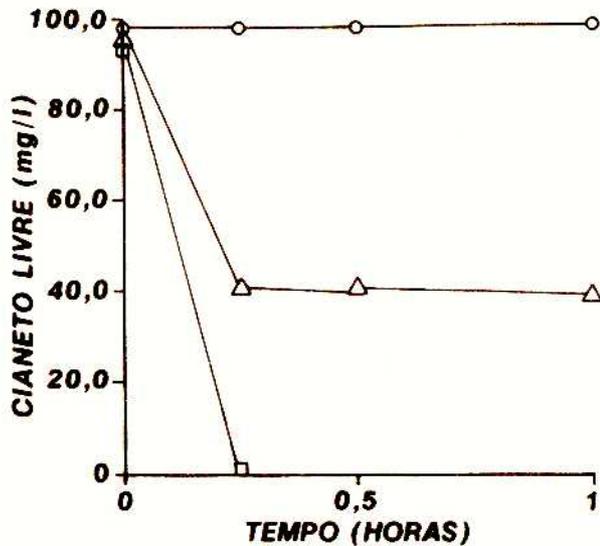


FIG.2 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CIANETO EM SOLUÇÃO APÓS TRATAMENTO COM NaOCl COMERCIAL. ADIÇÃO ESTAQUIOMÉTRICA DE OXIDANTE (△); ADIÇÃO DE OXIDANTE EM EXCESSO (□); SEM ADIÇÃO DE OXIDANTE (○).

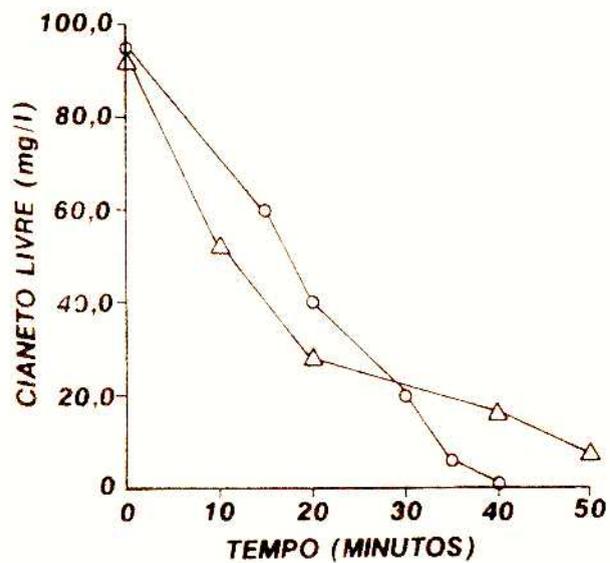


FIG.3 - DEGRADAÇÃO DE CIANETOS EM SOLUÇÕES CONTENDO 100 mg/l DE CIANETO LIVRE.

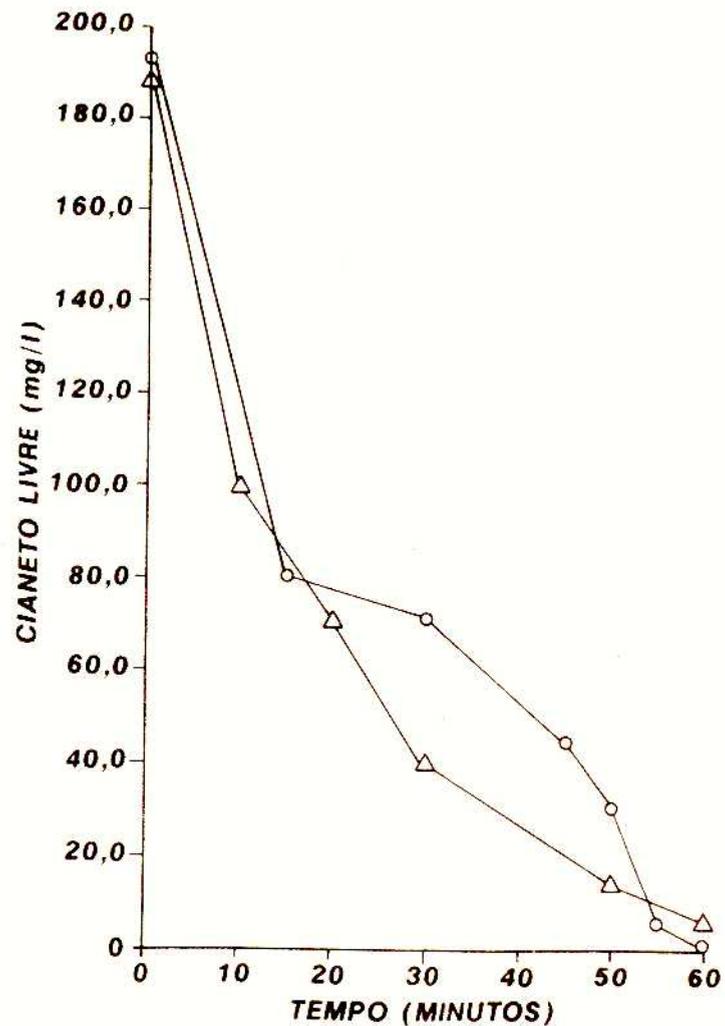


FIG.4 - DEGRADAÇÃO DE CIANETOS EM SOLUÇÕES CONTENDO 200 mg/l DE CIANETO LIVRE.

de soluções contendo 100mg/l de cianeto, uma única adição de hipoclorito (correspondente ao somatório das adições parciais do oxidante) leva a solução a níveis de descarte ou a baixas concentrações de cianeto em solução.

4.2.4 - Soluções contendo 200mg/l de cianeto livre e metais.

Vários ensaios foram conduzidos com o objetivo de se verificar o efeito da presença de metais frente ao tratamento com hipoclorito. A adição gradual de metais, em concentrações que simulem concentrações médias de metais em efluentes industriais, permite verificar aspectos cinéticos relacionados à reação do tratamento. Os metais, sob a forma de sais, foram gradualmente adicionados às soluções cianetadas, e avaliados seus efeitos com relação a reações de complexação frente ao tratamento com hipoclorito.

A Figura 5 ilustra o perfil de concentração de cianeto com o tempo, após adição de cobre a duas concentrações distintas, seguida de tratamento com hipoclorito de sódio. Inicialmente pode-se verificar que a concentração de cianeto livre decresce com adição do cobre, para ambas as concentrações de metal testadas. A partir daí, o decréscimo verificado na concentração de cianeto deve-se ao tratamento com o agente oxidante.

A Figura 6 ilustra os efeitos de complexação pela adição isolada de metais em presença de solução cianetada concentrada. De uma forma geral, verifica-se que o cobre e o ferro, em função das altas concentrações em que foram adicionados ao meio, reduzem de forma acentuada a concentração de cianeto livre em solução. Os demais metais geraram nenhuma ou discretas variações na concentração de cianeto, devido às baixas concentrações em que se encontram no meio. Nas condições de ensaio, o zinco, apesar de presente em alta concentração no meio, forma compostos de baixa estabilidade em solução, fato que pode ser atestado pela não variação na concentração de cianeto livre quando de sua adição ao meio.

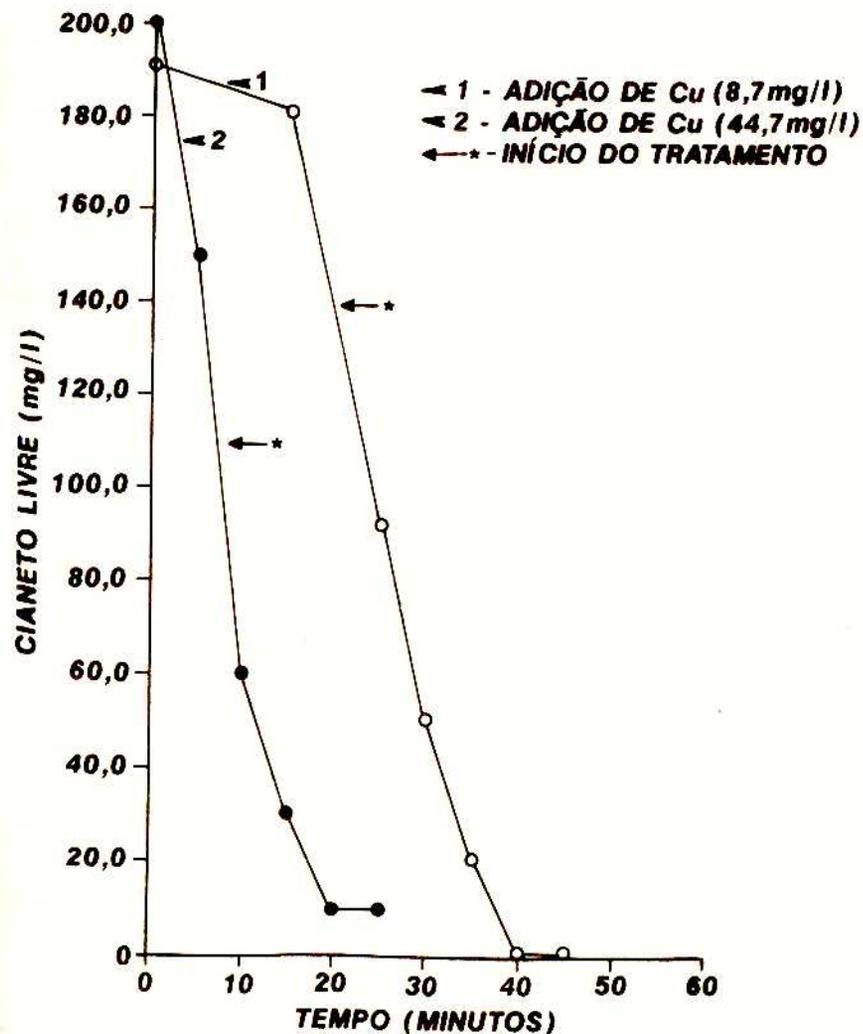


FIG.5 - COMPLEXAÇÃO DO COBRE COM CIANETO LIVRE EM SOLUÇÃO.

4.2.5 - Soluções contendo 250 a 400mg/l de cianeto livre

O tratamento de soluções mais concentradas em cianeto livre mostrou comportamento análogo ao já observado para soluções com 100 e 200mg/l de cianeto livre: degradação completa num tempo de residência de apenas alguns minutos e com gastos de agente oxidante além do estequiométrico.

A Figura 7 ilustra este comportamento para soluções contendo, aproximadamente, 250, 300 e 400mg/l de cianeto livre.

4.2.6 - Precipitação de metais por hipoclorito de sódio

O emprego do processo de cloração alcalina deve ser eficiente o bastante para degradar todo o cianeto presente em solução, bem como efetivo na precipitação dos metais. A Figura 8 ilustra esse comportamento: pode ser observado que o cádmio e o zinco nas concentrações médias de 50,0, 70,0 e 80,0mg/l são efetivamente degradados pelo oxidante, chegando a níveis de descarte permissíveis pela legislação nacional.

No caso da prata, o mesmo comportamento não se observa (Figura 9). Devido à formação de complexos moderadamente fortes com o cianeto livre, a prata não se encontra disponível ao ataque por hipoclorito de sódio. O cádmio foi facilmente removido da solução, enquanto o ferro, por ligar-se fortemente ao cianeto, não precipita pela ação do hipoclorito de sódio.

A Tabela 2 indica as concentrações finais de metais medidas após tratamento com o hipoclorito de sódio em comparação com aquelas permissíveis para descarte (Stella Junior, F., 1987).

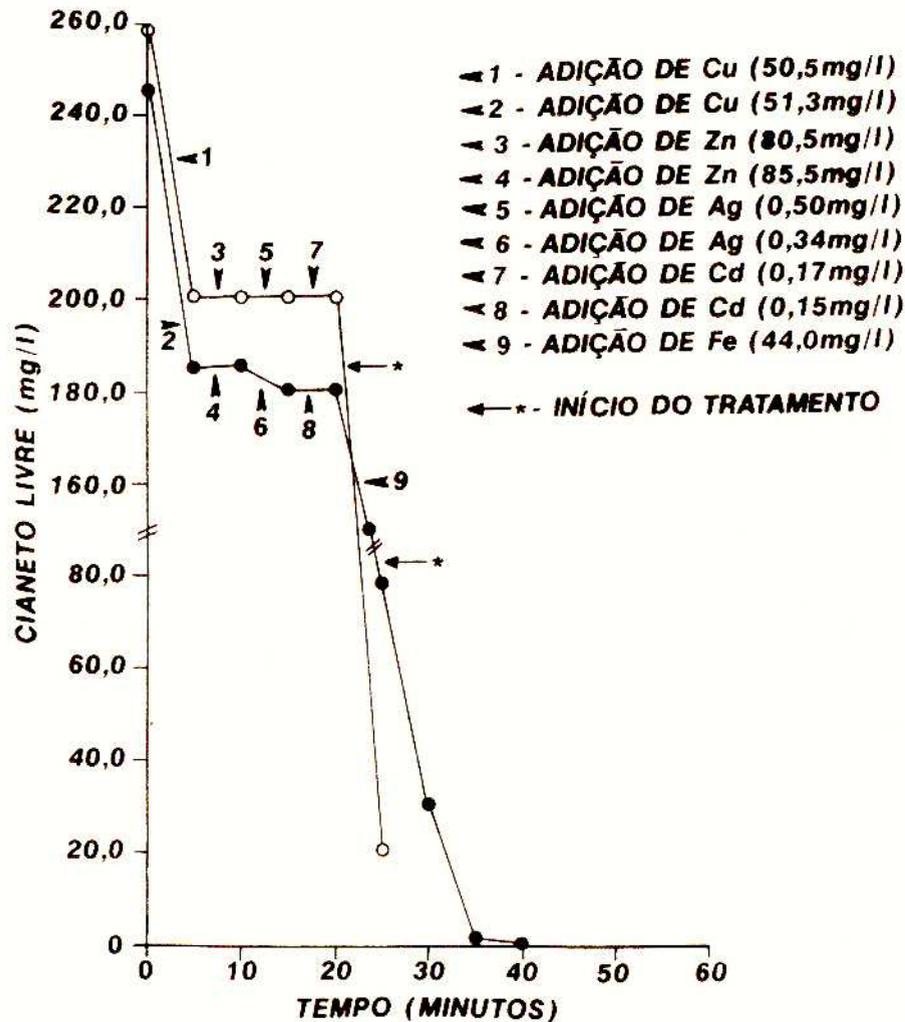


FIG.6 - COMPLEXAÇÃO DE METAIS COM CIANETO LIVRE EM SOLUÇÃO.

Tabela 2 - Concentração final de metais após tratamento com hipoclorito de sódio.

Metal	Concentração após tratamento (mg/l)	Concentração permissível para descarte (mg/l)
Cobre	< 0,05	0,5
Zinco	0,7	1,0
Prata	0,2	0,1
Cádmio	< 0,05	0,1
Ferro	45,0	15,0

Os dados da Tabela 2 mostram que o ferro, e em menor escala a prata, são os mais recalcitrantes metais no processo de cloração alcalina. Esse fato está associado à formação de fortes cianocomplexos metálicos com a prata e o ferro, não passíveis de precipitação.

4.2.7 - Comportamento do pH durante o processo

Foi conduzido um ensaio, nas mesmas condições anteriormente descritas, onde o pH foi monitorado após adição de cada um dos metais e durante a adição do oxidante. Conforme pode ser observado na Figura 10, o pH manteve-se constante durante todo o processo, não sofrendo variação significativa pela adição de metais ou pelo tratamento com oxidante.

4.2.8 - Salinidade da solução após tratamento

O salinômetro empregado foi calibrado contra soluções-padrão de KCl, precisão de aproximadamente 0,01 unidades de salinidade. Observa-se, pela Figura 11, que, quando do início da adição de hipoclorito, há um aumento na salinidade do meio, permanecendo estável até que um excesso de 4,96g de hipoclorito adicionados promovem um novo salto. Valores intermediários de salinidade não foram detectados durante adição entre 1,24 e 3,73g do sal. A Figura 11 serve para ilustrar a formação do cloreto de sódio durante a reação entre hipoclorito e cianeto. Para se obter a concentração de NaCl final no meio, deve-se relacionar as medidas de salinidade (‰) com soluções-padrão de NaCl. No entanto, este procedimento não foi adotado, pois o objetivo do levantamento da curva de salinidade, conforme realizado, era ilustrar a formação de cloreto durante o processo.

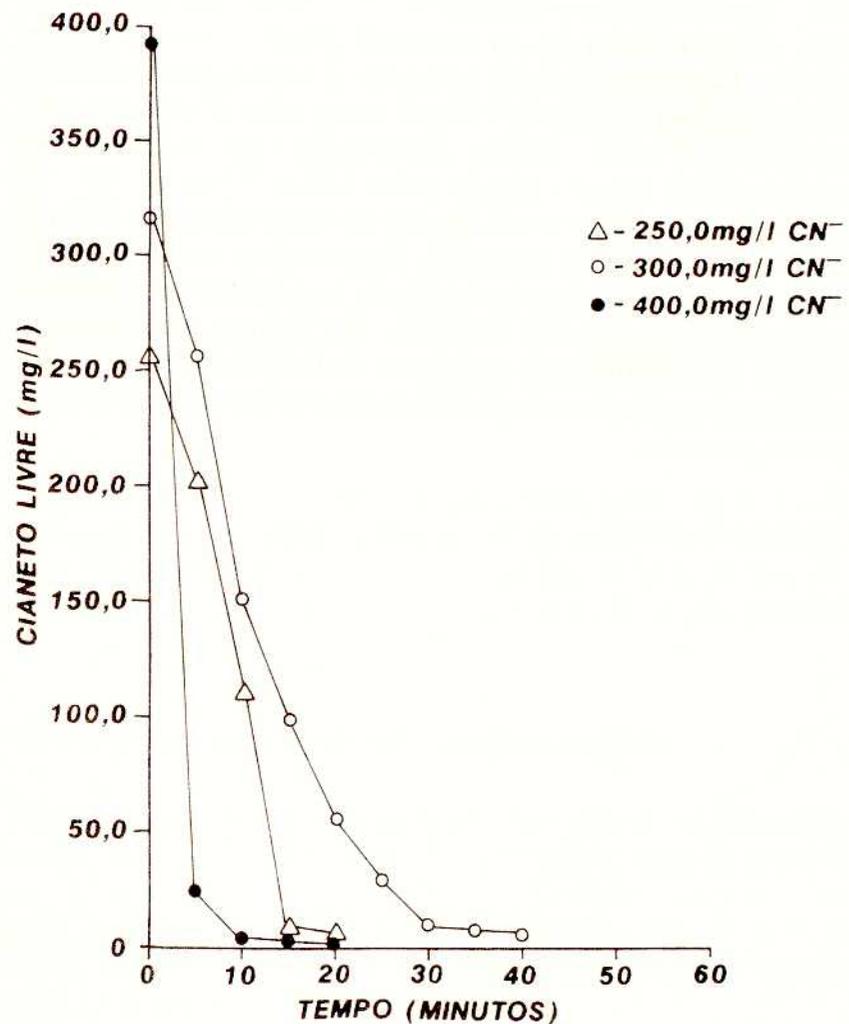


FIG.7 - DEGRADAÇÃO DE CIANETOS EM SOLUÇÕES CONTENDO DE 200 A 400 mg/l DE CIANETO LIVRE.

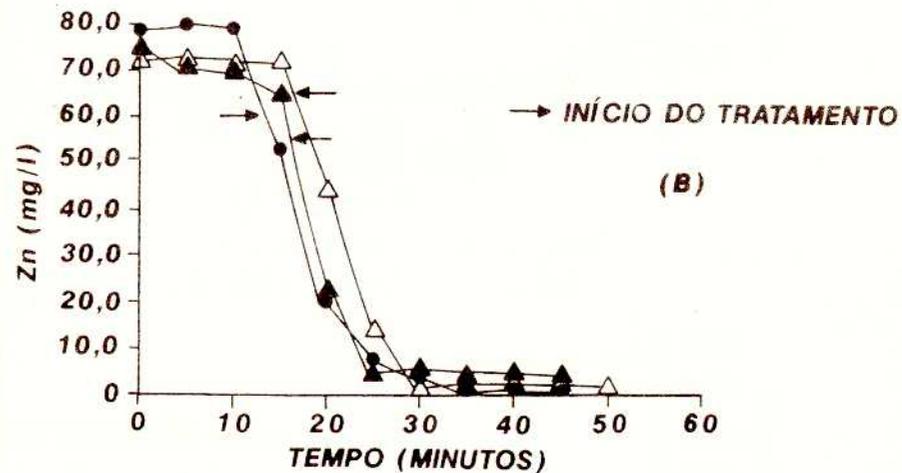
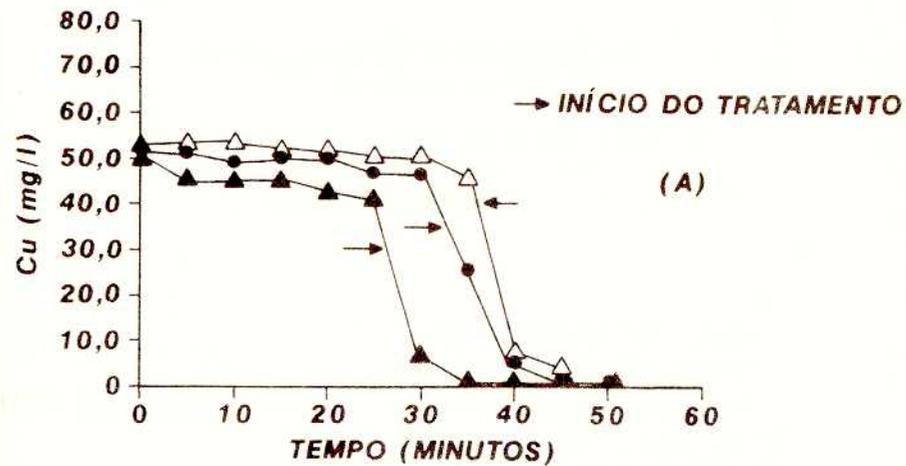


FIG.8 - DEGRADAÇÃO DE COBRE (A) E ZINCO (B) PELO TRATAMENTO COM HIPOCLORITO DE SÓDIO.

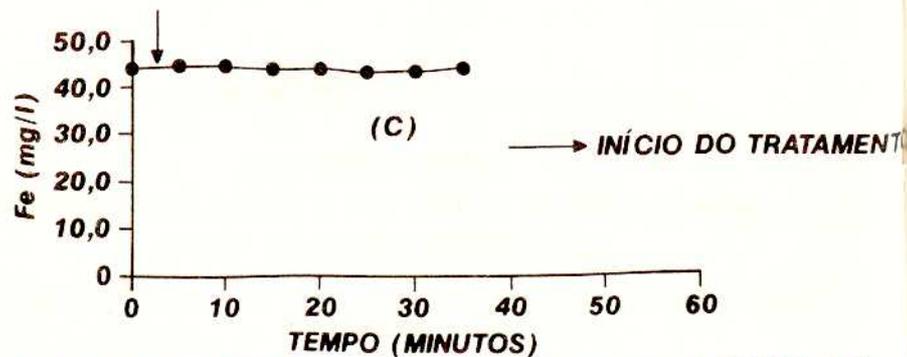
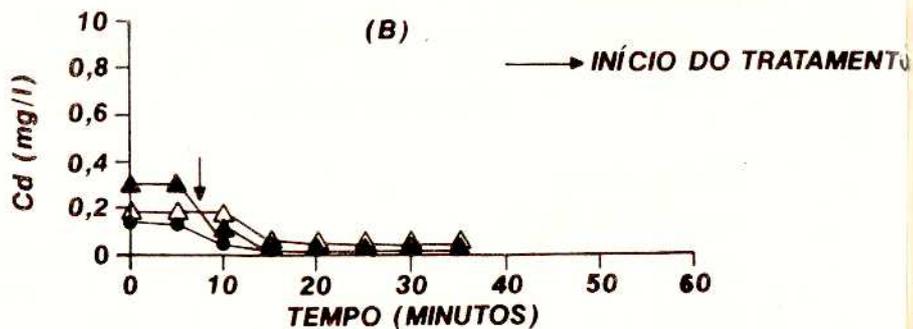
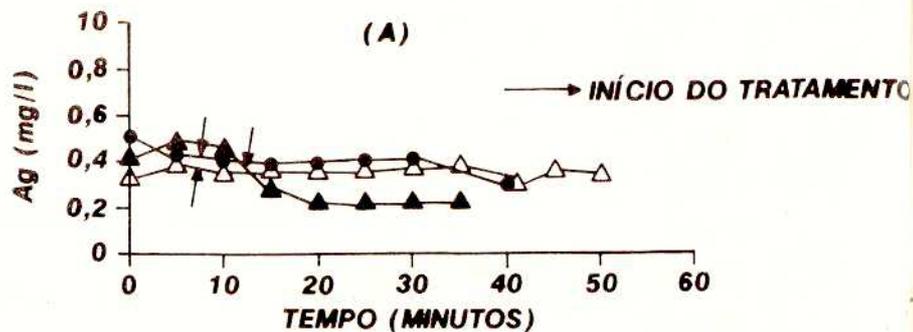


FIG.9 - DEGRADAÇÃO DE PRATA (A), CÁDMIO (B) E FERRO (C) PELO TRATAMENTO COM HIPOCLORITO DE SÓDIO.

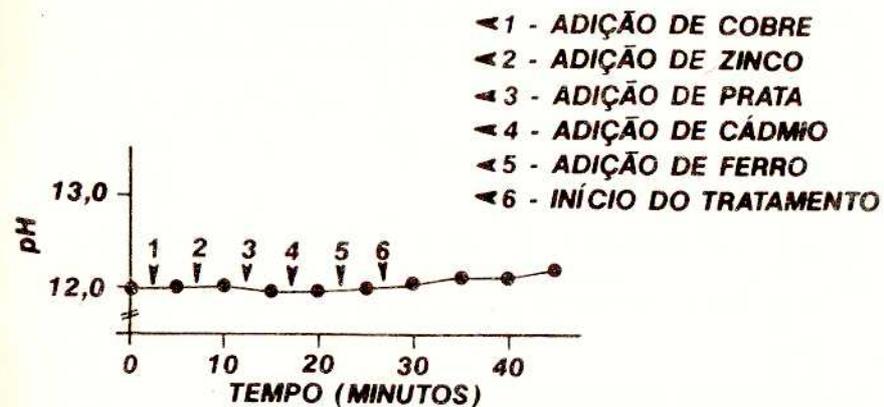


FIG.10 - COMPORTAMENTO DO pH FRENTE AO PROCESSO DE CLORAÇÃO ALCALINA.

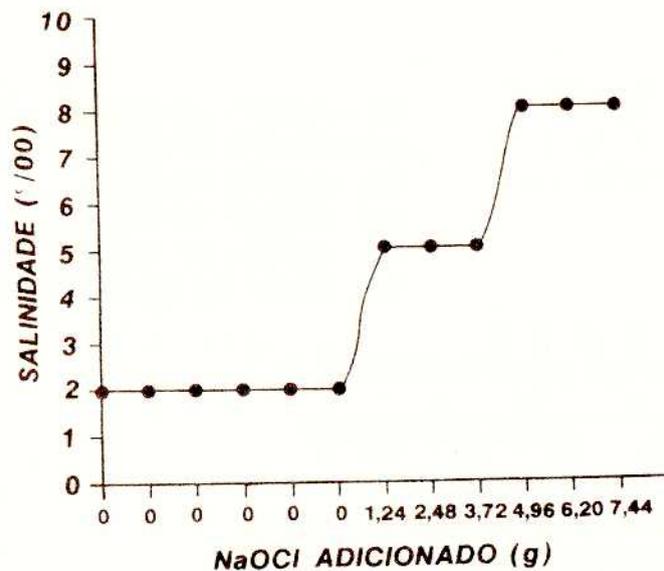


FIG.11 - SALINIDADE DA SOLUÇÃO TRATADA.

5. CONCLUSÕES

- O hipoclorito de sódio empregado (solução comercial) apresentou estabilidade quanto ao teor de cloro ativo nas concentrações de interesse para estudos do processo;
- soluções contendo de 100 a 400mg/l de cianeto foram eficientemente tratadas com hipoclorito de sódio;
- dos metais presentes em solução (cobre, zinco, prata, cádmio e ferro), a prata e o ferro encontraram-se em concentrações acima dos seus limites de descarte, constituindo-se nos mais recalcitrantes elementos do processo de cloração;
- o pH mantido na faixa alcalina durante todos os experimentos evitou a formação de cloreto de cianogênio e volatilização do cianeto;
- a adição gradual de hipoclorito nos reatores indicou um aumento na salinidade do meio pela formação de cloreto de sódio devido à reação entre hipoclorito e cianetos.

6. BIBLIOGRAFIA

- 01) MELLOR, J. W. *Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry*, London: Longmans, 1923, v. 3, p. 499.
- 02) MacARTHUR, J. S.; FORREST, R. W.; FORREST, W. *Process for Obtaining Gold and Silver from Ores. British Patent*, v. 14, p. 174, 1887.
- 03) PLAKSIN, I. N.; KOZHUKHOVA, M. A. The Solubility of Gold and Silver in Thiourea, *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, v. 31, p. 671, 1940.
- 04) ELSNER, L. Über das Verhalten Verschiedener Metalle in einer Wässrigen Lösung von Cyankalium, *J. Prakt. Chem.*, v. 37, p. 441, 1846.
- 05) JANIN JR., L. - Cyanide of Potassium as a Lixiviation Agent for Silver Ores and Minerals, *Eng. Min. J.*, v. 46, p. 548, 1888.
- 06) BODLÄNDER, G. Die Chemie des Cyanidverfahrens. *Z. Angew. Chem.*, v. 9, p. 583, 1896.
- 07) CHRISTY, S. B. The Solution and Precipitation of the Cyanide of Gold. *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, v. 26, p. 735, 1896.
- 08) SKEY, W. A Note on the Cyanide Process, *Eng. Min. J.*, v. 63, p. 163, 1897.
- 09) MacARTHUR, J. S. The Discovery of Cyanidation. *Min. Sci. Press*, v. 112, p. 851, 1916.
- 10) GREEN, M. The Action of Oxidisers in Cyaniding. *J. Chem. Met. & Min. Soc.*, v. 13, p. 355, 1913.
- 11) BARSKY, G.; SWAISON, S. J.; HEDLEY, N. Dissolution of Gold and Silver in Cyanide Solution. *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, v. 112, p. 660, 1934.
- 12) GANNON, D. G. Toxicity of Cyanide Solutions. In: E.C.T.S., 1981, Ottawa. *Cyanide and the Gold Mining Industry*. Ottawa: [s.n], 1981.
- 13) SCOTT, J. S.; INGLES, J. C. Removal of Cyanide from Gold Mill Effluents. In: Annual Meeting, 13., 1981, Ottawa. *Canadian Mineral Processors*. Ottawa: [s.n], 1981.
- 14) PIRET, N. L.; SCHIPPERS, H. J. Cyanide Destruction versus Cyanide Regeneration; Evaluation of the Processes of Optimum Mill Effluent Treatment. In: EXTRACTION METALLURGY CONFERENCE, 1989, London. London: [s.n], 1989.
- 15) BAKES, M.; LAGRAVE M.; DAUDE, C. Élimination des Cyanures dans les Eaux Résiduares par le Couple Peroxyde d'Hydrogène-Hypochlorite de Sodium. *Galvano-organo*, p. 425, mai, 1976.
- 16) Cyanide Regeneration from Gold Tailings. Golconda's Beaconfield Experience. (artigo não publicado)
- 17) Recovery of Cyanide from Waste by an Ion Exchange Process. S.A. Patent Application 86-72-35, 1985.
- 18) Brochure by Amdel, Technology and Enterprise, THE CUTECH Process. [s.n]: Amdel, Technology and Enterprise, 1984 .
- 19) European Patent, 0-135-950, 1985.
- 20) ZAIDI, S. A.; BRODIE, J. B. Performance Evaluation of Full Scale Alkaline Chlorination Systems Operating at Canadian Gold Mills. In: 13th ANNUAL HYDROMETALLURGICAL MEETING, Edmonton, Alberta, Canada. Edmonon: Canadian Institute Mining and Metallurgy, 1985 .
- 21) LENAHAN, W. C.; MURRAY-SMITH, R. de L. *Assay and Analytical Practice in the South African Mining Industry*. Johannesburg: [s.n], 1986.

- 22) MARINS, R. V. Determinação Potenciométrica de Cianetos para Acompanhamento da Degradação Natural e Monitoramento de Soluções Efluentes do Processo de Beneficiamento de Minério de Ouro por Cianetação. Rio de Janeiro: UFF, 1989, 112 p., Tese (Mestrado).
- 23) SCOTT, W. W. Standard Methods of Chemical Analysis. 5. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1939. v. 1.
- 24) STELLA JUNIOR, FRANCISCO A Visão do Ministério Público em Relação ao Controle de Poluição nas Fontes Emissoras. Rev. Bras. Eng. Quim., v. 10, n. 1, Jun. 1987.
- 25) MARINS, R. V. Determinação da Salinidade em Águas Naturais e Efluentes Industriais. Rio de Janeiro: CETEM, 1990 (RI 10/90).

NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

- 01 - Flotação de Carvão Estudos em Escala de Bancada; - Antonio R. de Campos, Salvador L. M. de Almeida e Amílcar T. dos Santos, 1979. (esgotado)
- 02 - Beneficiamento de Talco Estudos em Escala de Bancada; - Nelson Takessi Shimabukuro, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 1979. (esgotado)
- 03 - Beneficiamento de Talco Estudos em Usina Piloto; - Nelson Takessi Shimabukuro, Carlos Adolpho Magalhães Baltar e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 1979. (esgotado)
- 04 - Flotação de Cianita da Localidade de Boa Esperança (MG) - Ivan O. de Carvalho Masson e Tulio Herman Araya Luco, 1979.
- 05 - Beneficiamento de Diatomita do Ceará - José A. C. Sobrinho e Adão B. da Luz, 1979. (esgotado)
- 06 - Eletrorecuperação de Zinco uma Revisão das Variáveis Influentes - Roberto C. Villas Bôas, 1979. (esgotado)
- 07 - Redução da Gipsita com Carvão Vegetal; - Ivan O. de Carvalho Masson, 1980. (esgotado)
- 08 - Beneficiamento do Diatomito de Canavieira do Estado do Ceará - Franz Xaver Horn Filho e Marcello Mariz da Veiga, 1980. (esgotado)
- 09 - Moagem Autógena de Itabirito em Escala Piloto - Hedda Vargas Figueira e João Alves Sampaio, 1980. (esgotado)
- 10 - Flotação de Minério Oxidado de Zinco de Baixo Teor - Carlos Adolpho M. Baltar e Roberto C. Villas Bôas, 1980. (esgotado)
- 11 - Estudo dos Efeitos de Corrente de Pulso Sobre o Eletrorefino de Prata - Luiz Gonzaga Santos Sobral, Ronaldo Luiz Correia dos Santos e Delfin da Costa Laureano, 1980. (esgotado)
- 12 - Lixiviação Bacteriana do Sulfeto de Cobre de Baixo Teor Caraíba - Vicente Paulo de Souza, 1980. (esgotado)
- 13 - Flotação de Minérios Oxidados de Zinco uma Revisão de Literatura - Carlos Adolpho Magalhães Baltar, 1980. (esgotado)
- 14 - Efeito de Alguns Parâmetros Operacionais no Eletrorefino do Ouro - Marcus Granato e Roberto C. Villas Bôas, 1980. (esgotado)

- 15 - Flotação de Carvão de Santa Catarina em Escala de Bancada e Piloto - Antonio Rodrigues de Campos e Salvador L. Matos de Almeida, 1981. (esgotado)
- 16 - Aglomeração Seletiva de Finos de Carvão de Santa Catarina Estudos Preliminares - Lauro Santos N. da Costa, 1981.
- 17 - Briquetagem e a sua Importância para a Indústria (em revisão) - Walter Shinzel e Regina Célia M. da Silva, 1981. (esgotado)
- 18 - Aplicação de Petrografia no Beneficiamento de Carvão por Flotação - Ney Hamilton Porphirio, 1981.
- 19 - Recuperação do Cobre do Minério Oxidado de Caraíba por Extração por Solventes em Escala Semipiloto - Ivan O. C. Masson e Paulo Sergio M. Soares, 1981. (esgotado)
- 20 - Dynawhirlpool (DWP) e sua Aplicação na Indústria Mineral - Hedda Vargas Figueira e José Aury de Aquino, 1981. (esgotado)
- 21 - Flotação de Rejeitos Finos de Scheelita em Planta Piloto - José Farias de Oliveira, Ronaldo Moreira Horta e João Alves Sampaio, 1982. (esgotado)
- 22 - Coque de Turfa e suas Aplicações - Regina Célia Monteiro da Silva e Walter Schinzel, 1982.
- 23 - Refino Eletrolítico de Ouro, Processo Wohlwill - Juliano Peres Barbosa e Roberto C. Villas Bôas, 1982. (esgotado)
- 24 - Flotação de Oxidatos de Zinco Estudos em Escala Piloto - Adão Benvindo da Luz e Carlos Adolpho M. Baltar, 1982.
- 25 - Dosagem de Ouro - Luiz Gonzaga S. Sobral e Marcus Granato, 1983.
- 26 - Beneficiamento e Extração de Ouro e Prata de Minério Sulfetado - Márcio Torres M. Penna e Marcus Granato, 1983.
- 27 - Extração por Solventes de Cobre do Minério Oxidado de Caraíba - Paulo Sérgio Moreira Soares e Ivan O. de Carvalho Masson, 1983.
- 28 - Preparo Eletrolítico de Solução de Ouro - Marcus Granato, Luiz Gonzaga S. Sobral, Ronaldo Luiz C. Santos e Delfin da Costa Laureano, 1983.
- 29 - Recuperação de Prata de Fixadores Fotográficos - Luiz Gonzaga Santos Sobral e Marcus Granato, 1984. (esgotado)
- 30 - Amostragem para Processamento Mineral - Mário Valente Possa e Adão Benvindo da Luz, 1984. (esgotado)
- 31 - Indicador de Bibliotecas e Centros de Documentação em Tecnologia Mineral e Geociências do Rio de Janeiro - Subcomissão Brasileira de Documentação em Geociências - SBDG, 1984.
- 32 - Alternativa para o Beneficiamento do Minério de Manganês de Urucum, Corumbá-MS - Lúcia Maria Cabral de Góes e Silva e Lélío Fellows Filho, 1984.
- 33 - Lixiviação Bacteriana de Cobre de Baixo Teor em Escala de Bancada - Teresinha Rodrigues de Andrade e Francisca Pessoa de França, 1984.
- 34 - Beneficiamento do Calcário da Região de Cantagalo - RJ. - Vanilda Rocha Barros, Hedda Vargas Figueira e Rupen Adamian, 1984.
- 35 - Aplicação da Simulação de Hidrociclones em Circuitos de Moagem - José Ignácio de Andrade Gomes e Regina C. C. Carrisso, 1985.
- 36 - Estudo de um Método Simplificado para Determinação do "Índice de Trabalho" e sua Aplicação à Remoagem - Hedda Vargas Figueira, Luiz Antonio Pretti e Luiz Roberto Moura Valle, 1985.
- 37 - Metalurgia Extrativa do Ouro - Marcus Granato, 1986.
- 38 - Estudos de Flotação do Minério Oxidado de Zinco de Minas Gerais - Francisco Wilson Hollanda Vidal, Carlos Adolfo Magalhães Baltar, José Ignácio de Andrade Gomes, Leonardo Apparício da Silva, Hedda Vargas Figueira, Adão Benvindo da Luz e Roberto C. Villas Bôas, 1987.
- 39 - Lista de Termos para Indexação em Tecnologia Mineral - Vera Lucia Vianna de Carvalho, 1987.
- 40 - Distribuição de Germânio em Frações Densimétricas de Carvões - Luiz Fernando de Carvalho e Valéria Conde Alves Moraes, 1986.
- 41 - Aspectos do Beneficiamento de Ouro Aluvionar - Fernando Antonio Freitas Lins e Leonardo Apparício da Silva, 1987.
- 42 - Estudos Tecnológicos para Aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe-PI - Adão Benvindo da Luz, Salvador Luiz M. de Almeida e Luciano Tadeu Silva Ramos, 1988.
- 43 - Tratamento de Efluentes de Carvão Através de Espessador de Lamelas - Francisco Wilson Hollanda Vidal e Franz Xaver Horn Filho, 1988.
- 44 - Recuperação do Ouro por Amalgamação e Cianetação: Problemas Ambientais e Possíveis Alternativas - Vicente Paulo de Souza e Fernando Antonio Freitas Lins, 1989.
- 45 - Geopolítica dos Novos Materiais - Roberto C. Villas Bôas, 1989. (esgotado)

NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

- 46 - Beneficiamento de Calcário para as Indústrias de Tintas e Plásticos - Vanilda da Rocha Barros e Antonio Rodrigues de Campos, 1990.
- 47 - Influência de Algumas Variáveis Físicas na Flotação de Partículas de Ouro - Fernando Antonio Freitas Lins e Rupen Adamian, 1991.
- 48 - Caracterização Tecnológica de Caulim para a Indústria de Papel - Rosa Malena Fernandes Lima e Adão Benvindo da Luz, 1991.
- 49 - Amostragem de Minérios - Maria Alice Cabral Goes, Mario Valente Possa e Adão Benvindo da Luz, 1991.
- 50 - Design of Experiments in Planning Metallurgical Tests - Roberto C. Villas Bôas, 1991.
- 51 - Eletrorrecuperação de Ouro a Partir de Soluções Diluídas de seu Cianeto - Roberto C. Villas Bôas, 1991.
- 52 - Talco do Paraná - Flotação em Usina Piloto - Salvador Luiz M. de Almeida, Adão Benvindo da Luz e Ivan Falcão Fontes, 1991.
- 53- Os Novos Materiais e a Corrosão - Roberto C. Villas Bôas, 1991.
- 54- Aspectos Diversos da Garimpagem de Ouro - Fernando Freitas Lins (coord.), José Cunha Cotta, Adão Benvindo da Luz, Marcello Mariz da Veiga, Fernando Freitas Lins, Luiz Henrique Farid, Márcia Machado Gonçalves, Ronaldo Luiz C. dos Santos, Maria Laura Barreto e Irene C. M. H. Medeiros Portela, 1992.
- 55- Concentrador Centrífugo - Revisão e Aplicações Potenciais - Fernando Freitas Lins, Lauro S. Norbert Costa, Oscar Cuéllar Delgado, Jorge M. Alvares Gutierrez, 1992.
- 56- Minerais Estratégicos: Perspectivas - Roberto C. Villas Bôas, 1992.
- 57- O Problema do Germânio no Brasil - Roberto C. Villas Bôas, Maria Dionízia C. dos Santos e Vicente Paulo de Souza, 1992.
- 58- Caracterização Tecnológica do Minério Aurífero da Mineração Casa de Pedra Mato Grosso - Ney Hamilton Porfírio e Fernando Freitas Lins, 1992.
- 59- Geopolitics of the New Materials: The Case of the Small Scale Mining and New Materials Developments - Roberto C. Villas Bôas, 1992.

- 01 - Poconé: Um Campo de Estudos do Impacto Ambiental do Garimpo - Marcello M. Veiga, Francisco R. C. Fernandes, Luiz Henrique Farid, José Eduardo B. Machado, Antônio Odilon da Silva, Luís Drude de Lacerda, Alexandre Pessoa da Silva, Edinaldo de Castro e Silva, Evaldo F. de Oliveira, Gercino D. da Silva, Hélcias B. de Pádua, Luiz Roberto M. Pedroso, Nelson Luiz S. Ferreira, Salete Kiyoka Ozaki, Rosane V. Marins, João A. Imbassahy, Wolfgang C. Pfeiffer, Wanderley R. Bastos e Vicente Paulo de Souza, (2ª edição) 1991.
- 02 - Diagnóstico Preliminar dos Impactos Ambientais Gerados por Garimpos de Ouro em Alta Floresta/MT : Estudo de Caso (versão Português/Inglês)- Luiz Henrique Farid, José Eduardo B. Machado, Marcos P. Gonzaga, Saulo R. Pereira Filho, André Eugênio F. Campos Nelson S. Ferreira, Gersino D. Silva, Carlos R. Tobar, Volney Câmara, Sandra S. Hacon, Diana de Lima, Vangil Silva, Luiz Roberto M. Pedroso; Edinaldo de Castro e Silva, Laís A. Menezes, 1992.

NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

- 01- Quem é Quem no Subsolo Brasileiro - Francisco Rego Chaves Fernandes, Ana Maria B. M. da Cunha, Maria de Fátima Faria dos Santos, José Raimundo Coutinho de Carvalho e Maurício Lins Arcoverde, (2ª edição) 1987
- 02- A Política Mineral na Constituição de 1967 - Ariadne da Silva Rocha Nodari, Alberto da Silva Rocha, Marcos Fábio Freire Montysuma e Luis Paulo Schance Heler Giannini, (2ª edição) 1987
- 03- Mineração no Nordeste - Depoimentos e Experiências - Manuel Correia de Andrade, 1987 (esgotado)
- 04- Política Mineral do Brasil - Dois Ensaios Críticos - Osny Duarte Pereira, Paulo César Ramos de Oliveira Sá e Maria Isabel Marques, 1987 (esgotado)
- 05- A Questão Mineral da Amazônia - Seis Ensaios Críticos - Francisco Rego Chaves Fernandes, Roberto Gama e Silva, Wanderlino Teixeira de Carvalho, Manuela Carneiro da Cunha, Breno Augusto dos Santos, Armando Álvares de Campos Cordeiro, Arthur Luiz Bernardelli, Paulo César de Sá e Isabel Marques, 1987 (esgotado)
- 06- Setor Mineral e Dívida Externa - Maria Clara Couto Soares, 1987
- 07- Constituinte: A Nova Política Mineral - Gabriel Guerreiro, Octávio Elísio Alves de Brito, Luciano Galvão Coutinho, Roberto Gama e Silva, Alfredo Ruy Barbosa, Hildebrando Herrmann e Osny Duarte Pereira, 1988 (esgotado)
- 08- A Questão Mineral na Constituição de 1988 - Fábio S. Sá Earp, Carlos Alberto K. de Sá Earp e Ana Lúcia Villas-Bôas, 1988 (esgotado)
- 09- Estratégia dos Grandes Grupos no Domínio dos Novos Materiais - Paulo Sá, 1989 (esgotado)
- 10- Política Científica e Tecnológica: No Japão, Coréia do Sul e Israel. - Abraham Benzaquen Sicsú, 1989
- 11- Legislação Mineral em Debate - Maria Laura Barreto e Gildo Sá Albuquerque, (organizadores) 1990
- 12- Ensaios Sobre a Pequena e Média Empresa de Mineração - Ana Maria B. M. da Cunha, (organizadora) 1991
- 13- Fontes e Usos de Mercúrio no Brasil - Rui C. Hasse Ferreira e Luiz Edmundo Appel, (2ª edição) 1991
- 14- Recursos Minerais da Amazônia - Alguns Dados Sobre Situação e Perspectivas - Francisco R. Chaves Fernandes e Irene C. de M. H. de Medeiros Portela, 1991
- 15- Repercussões Ambientais em Garimpo Estável de Ouro - Um Estudo de Caso - Irene C. de M. H. de Medeiros Portela, (2ª edição) 1991
- 16- Panorama do Setor de Materiais e suas Relações com a Mineração: Uma Contribuição para Implementação de Linhas de P & D - Marcello M. Veiga e José Octávio Armani Pascoal, 1991
- 17- Potencial de Pesquisa Química nas Universidades Brasileiras - Peter Rudolf Seidl, 1991
- 18- Política de Aproveitamento de Areia no Estado de São Paulo: Dos Conflitos Existentes às Compatibilizações Possíveis - Hildebrando Hermann, 1991

NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE QUALIDADE E PRODUTIVIDADE

- 01- Qualidade na Formulação de Misturas - Roberto C. Villas Bôas, 1992.
- 02- La Importancia Del Método En La Investigación Tecnológica - Roberto C. Villas Bôas, 1992.

