

# **PALÁDIO: EXTRAÇÃO E REFINO, UMA EXPERIÊNCIA INDUSTRIAL**

**61**

**LUÍS GONZAGA S. SOBRAL  
MARCUS GRANATO  
ROBERTO B. OGANDO**

**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

**PALÁDIO: EXTRAÇÃO E REFINO**  
**UMA EXPERIÊNCIA INDUSTRIAL**

Luís Gonzaga S. Sobral\*  
Marcus Granato\*\*  
Roberto B. Ogando\*\*\*

\* Engenheiro Químico

\*\* Engenheiro Metalúrgico

\*\*\* Engenheiro Metalúrgico (CMB)



PALÁDIO: EXTRAÇÃO E REFINO, UMA EXPERIÊNCIA INDUSTRIAL  
SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM/CNPq

FICHA TÉCNICA

COORDENAÇÃO EDITORIAL

Francisco Rego Chaves Fernandes

REVISÃO

Dayse Lúcia M. Lima

EDITORAÇÃO 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.

Granato, Marcus

Paládio: extração e refino, uma experiência industrial / Por

Luís Gonzaga S. Sobral, Marcus Granato e

Roberto B. Ogando.

Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1992.

20p. - (Série Tecnologia Mineral, 61)

1. Paládio. 2. Refino. 3. Lixiviação. 4. Extração (Química)  
5. Industrialização. I. Ogando, Roberto B. II. Sobral, Luís  
Gonzaga S. III. Centro de Tecnologia Mineral IV. Título. V. Série.

ISBN 85-7227-029-9

ISSN 0103-7382

CDD 669.0283

**TECNOLOGIA  
MINERAL**

# PALÁDIO: EXTRAÇÃO E REFINO, UMA EXPERIÊNCIA INDUSTRIAL

61

**LUÍS GONZAGA S. SOBRAL  
MARCUS GRANATO  
ROBERTO B. OGANDO**



**CETEM**

## APRESENTAÇÃO

O refino dos metais preciosos tem se constituído em tema recorrente de pesquisa tecnológica no CETEM, desde o início das operações do Centro, já em 1978.

Inicialmente tendo como preocupação o ouro, o qual resultou no desenvolvimento do processo de refino deste metal na CMB (obtendo o good delivery), expandiu-se no sentido do estudo e determinação de rotas de interesse, presentes nos resíduos sólidos e/ou líquidos.

A extração do paládio, ora reportada pelos Engenheiros Luiz Gonzaga Sobral e Marcus Granato, do CETEM, e Roberto Ogando, da CMB, é, em verdade, mais uma etapa de sucesso destas séries de estudos e, crê-se, poderá interessar o leitor que dedique suas atividades profissionais ao setor dos metais nobres.

Rio de Janeiro, Julho de 1992.

ROBERTO C. VILLAS BÔAS

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| Resumo                                     | 1  |
| Abstract                                   | 1  |
| 1. Introdução                              | 3  |
| 2. Caracterização do Resíduo a ser Tratado | 4  |
| 3. Estudos em Escala de Laboratório        | 5  |
| 4. Operação em Escala Industrial           | 13 |
| 5. Conclusões                              | 18 |
| 6. Bibliografia                            | 20 |

## RESUMO

A unidade de tratamento de efluentes líquidos da usina de metais preciosos da Casa da Moeda do Brasil (CMB) utiliza, em seu procedimento de operação, uma etapa de redução com pó de ferro para precipitação de diversos metais. Entre eles os de maior interesse do ponto de vista econômico são o paládio, o ouro e a platina.

O objetivo deste trabalho é o tratamento de resíduo sólido produzido na precipitação com ferro, visando a recuperação e o refino do paládio nele contido. A definição da rota tecnológica de processamento desse material envolveu uma série de estudos em escala de laboratório, seguida de uma confirmação em escala piloto e de imediata implantação e operação em escala industrial.

As etapas que constituem o processo são: lixiviação sulfúrica, lixiviação nítrica, purificação, precipitação do sal amarelo de paládio (dicloro diamino paládio II), redução a paládio metálico e finalmente a fusão. A rota proposta permitiu a obtenção de paládio metálico com teor superior a 99,9%.

## ABSTRACT

The treating unit of liquid effluents of the Brazilian Mint precious metals plant make use of a reduction step with iron dust to precipitate several metals. Among them, palladium, gold and platinum have a higher economic interest. The purpose of this work was the treatment of the solid residue deriving from the iron dust precipitation, looking for the recovery and refining of palladium enclosed. The definition of the processing technological route of this material comprehended several laboratory scale experiments, afterwards confirmed in a pilot scale and promptly setting up in an industrial scale. The steps that constitute the process are: leaching with sulphuric acid and nitric acid, removal of impurities, precipitation of palladium yellow salt (dichlorodiammine-palladium(II)), reduction of this salt to metallic palladium and finally the melting of this metal. The proposed route made possible to obtain metallic palladium even higher than 99.9% pure.

## 1. INTRODUÇÃO

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM e a Casa da Moeda do Brasil - CMB têm realizado atividades conjuntas na área de refino de metais preciosos desde 1978. Entre os trabalhos mais recentes, está o desenvolvimento de uma rota tecnológica e posterior implantação a nível industrial, para o tratamento de um resíduo produzido na usina de metais preciosos da CMB, visando a extração e o refino do paládio nele contido.

O resíduo estocado foi obtido a partir do tratamento do efluente líquido da usina com pó de ferro, para precipitação dos metais preciosos ainda presentes. O material a processar era heterogêneo em função, basicamente, das variações de composição dos "bullions" tratados na usina.

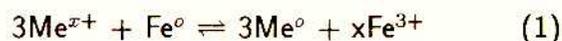
O paládio, metal precioso do grupo da platina, apresenta ampla aplicação na indústria moderna. O alto ponto de fusão, a boa condutividade elétrica, a estabilidade química e a alta atividade catalítica estimulam o seu emprego em setores como o da eletroeletrônica, química e joalheria. Existem dois procedimentos usuais para refinar o paládio.<sup>(1)</sup> O primeiro utiliza a precipitação clássica de sais de paládio, enquanto o segundo emprega a técnica de extração por solventes.<sup>(2)</sup> Ambas as rotas partem de soluções de composição variada contendo o metal de interesse. Dessa forma, os estudos foram norteados pela premissa de se obter uma solução final de paládio isenta de impurificantes, de modo a permitir, pelo método clássico, a obtenção do metal refinado em uma etapa única de redução.

Os trabalhos foram desenvolvidos inicialmente em escala de laboratório no CETEM, e, no decorrer dos estudos, ampliados para escala piloto. Finalmente, o processo foi implantado e operado em escala industrial, permitindo produzir paládio com pureza (99,9%) acima da especificada pela CMB.

A seguir apresentamos um resumo das diversas atividades que foram desenvolvidas no âmbito desse estudo.

## 2. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO A SER TRATADO

O tratamento dos efluentes da planta de metais nobres da CMB utiliza uma etapa de redução com pó de ferro. Nessa fase, os efluentes líquidos são misturados com ferro em um reator provido de agitação mecânica. Os metais mais eletropositivos que o ferro precipitam-se, e a reação geral que caracteriza o processo está mostrada a seguir:



O pó negro resultante da redução, após filtração, foi acondicionado em sacos plásticos dentro de tambores. Em função de sua heterogeneidade, a amostragem apresentou dificuldades para obtenção de uma amostra representativa.

A análise por espectrografia de emissão ótica revelou a presença dos seguintes elementos na amostra: bismuto, ferro, manganês, silício, alumínio, zinco, prata, níquel, estanho, cromo e chumbo, além de paládio, cobre, platina e ouro.

A análise de alguns elementos por via úmida forneceu resultados constantes na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição dos elementos principais no resíduo a ser tratado.

| ELEMENTO | Pd   | Cu   | Fe  | Pb  | S   | Pt  | Au  |
|----------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Teor (%) | 35,6 | 13,6 | 2,2 | 1,6 | 8,3 | 0,9 | 0,1 |

A análise por difração de raios X mostrou que a maior parte dos metais estava em sua forma elementar, à exceção do cobre, ferro e zinco, que também se apresentavam em formas oxidadas. A presença de enxofre elementar se deve à redução do excesso de bisulfito que foi utilizado como agente redutor do ouro no tratamento

do eletrólito saturado. O paládio apresentou-se sob a forma de um sulfeto (PdS), além da metálica.

## 3. ESTUDOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO

A definição de uma rota de tratamento para o resíduo em questão teve por princípios os seguintes fatos:

- o interesse principal é a extração do paládio, metal precioso em maior teor no resíduo;
- a pureza final do metal desejada é da ordem de 99,9%;
- na etapa de precipitação, a solução de paládio deve possuir baixas concentrações de ferro e cobre, de forma a não prejudicar a obtenção do sal amarelo (dicloro diamino paládio (II) -  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ );
- ferro e cobre, bem como seus óxidos, reagem com soluções diluídas de ácido sulfúrico, enquanto o paládio é insolúvel nessas condições;
- o paládio é solúvel em ácido nítrico concentrado, enquanto o ouro e a platina não o são.<sup>(2)</sup>

Apresentamos, no fluxograma da Figura 1, o procedimento teórico para a recuperação do paládio contido no resíduo da CMB.

A etapa de lixiviação sulfúrica envolveu testes onde foram variados o percentual de sólidos na polpa (10, 20 e 25%) e a concentração do ácido em solução (0,5, 10 e 25% p/v), utilizando-se ou não de aeração. Os testes tiveram duração de 4 horas, com retirada de alíquotas de solução para análise, de hora em hora. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

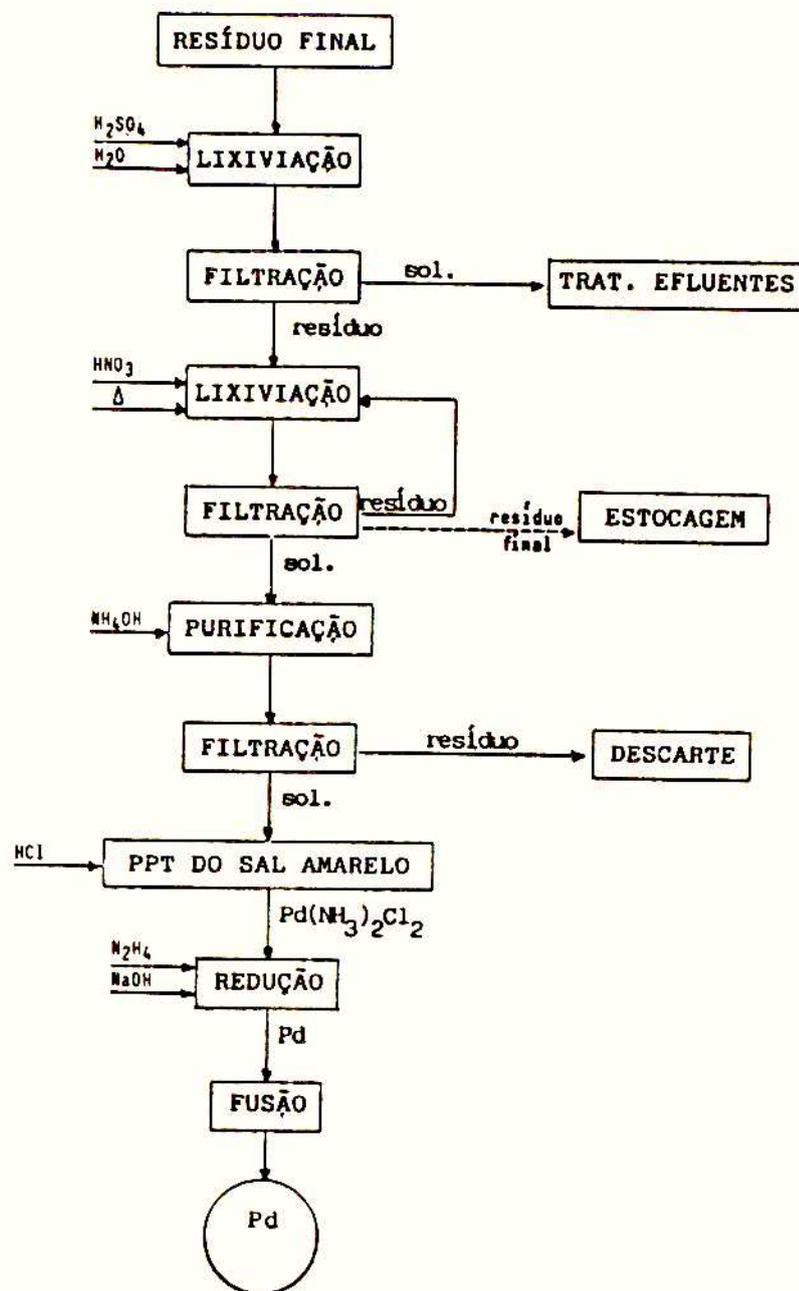


FIG. 1 - FLUXOGRAMA DE TRATAMENTO DO RESÍDUO FINAL

Tabela 2 - Resultados dos ensaios da primeira etapa de lixiviação.

| TESTE               | CONDIÇÕES   |         |                                       | RESPOSTAS                          |                     |                     |
|---------------------|-------------|---------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|
|                     | SÓLIDOS (%) | AERAÇÃO | [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (%) | E <sub>Cu</sub> <sup>(3)</sup> (%) | E <sub>Pd</sub> (%) | E <sub>Fe</sub> (%) |
| HS-1 <sup>(1)</sup> | 25          | -       | 5                                     | 89                                 | 3,3                 | 21                  |
| HS-2                | 20          | -       | 5                                     | 100                                | 3,3                 | 28                  |
| HS-3                | 25          | -       | 10                                    | 100                                | 3,3                 | 29                  |
| HS-4                | 25          | -       | 25                                    | 80                                 | 3,4                 | 44                  |
| HS-5                | 25          | sim     | 10                                    | 100                                | 3,5                 | 33                  |
| HS-6                | 10          | -       | 5                                     | 100                                | 3,4                 | 34                  |
| HS-7                | 10          | sim     | 10                                    | 100                                | 3,6                 | 36                  |
| LH-1 <sup>(2)</sup> | 25          | -       | -                                     | 82                                 | 2,4                 | 2                   |
| LH-2                | 10          | -       | -                                     | 88                                 | 2,0                 | 0                   |

(1) Lixiviação Sulfúrica

(2) Lixiviação Aquosa

(3) E = Extração percentual do metal

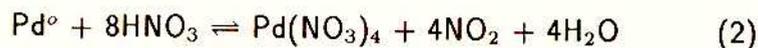
A presença de paládio, em solução e em quantidade praticamente constantes em todas as condições de lixiviação estudadas, faz crer que ele esteja em pequena proporção adsorvido no resíduo sob a forma de cloreto de paládio. A sua formação presume-se que tenha ocorrido durante o período de estocagem do resíduo, em função de uma etapa ineficiente de lavagem do mesmo.

O aumento da percentagem de sólidos na polpa implicou na obtenção de resultados inferiores de extração dos metais de interesse, tendo em vista as menores quantidades de ácido disponíveis para a reação. A introdução de ar no sistema, por borbulhamento, não resultou em modificação significativa no comportamento da lixiviação. Em relação ao aumento da concentração de ácido sulfúrico no sistema, verificamos que a extração do ferro foi favorecida. Já em relação ao cobre, o aumento da concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até 10% (p/v) foi positivo, permitindo dissolver a totalidade do cobre presente. Um aumento superior desta concentração, no entanto, ocasionou uma redução da quantidade de metal dissolvido. Isto se explica pelo aumento da viscosidade da solução e conseqüente diminuição da dissociação do ácido. Os resultados obtidos após a

lixiviação aquosa permitem supor que grande parte do cobre presente estivesse na forma de cloreto ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ). A existência de ácido clorídrico residual explica a acidez resultante após as lixiviações aquosas, e a presença do cloreto cuproso. O restante do cobre, na forma elementar, é solubilizado preferencialmente por soluções diluídas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em presença de oxigênio. A cinética de solubilização foi rápida, e os resultados apresentados se repetiram a partir da primeira hora de lixiviação.

O objetivo dessa primeira etapa do processo foi extrair a maior quantidade de cobre e ferro possível, visto que estes influenciariam negativamente nas etapas posteriores.

A fase seguinte do estudo consistiu em determinar as melhores condições de extração de paládio por lixiviação nítrica. A reação a seguir representa o fenômeno químico de interesse:



Os testes utilizaram o resíduo da lixiviação sulfúrica e ácido nítrico concentrado (59% p/p), tendo em vista os dados constantes em bibliografia consultada.<sup>(2)(3)</sup> O tempo de duração dos ensaios foi de 6 horas, com a retirada de alíquotas de hora em hora para análise química. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos.

Os testes realizados permitiram verificar que o aumento da concentração de paládio na solução não se constitui em um valor limitante para a cinética de lixiviação. Foram obtidas soluções com até 130g/l em paládio, confirmando os dados de alta solubilidade do nitrato de paládio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) citados na literatura.<sup>(4)</sup> Com o intuito de obter uma suspensão adequada dos sólidos na polpa, foi necessário trabalhar com quantidades de ácido no mínimo equivalentes a duas vezes a estequiometria de dissolução do paládio contido. A partir deste fato, verificamos que aumentos subseqüentes da quantidade de ácido (menores porcentagens de sólidos) no sistema não produziram efeitos significativos na extração do paládio.

Tabela 3 - Resultados dos testes de lixiviação nítrica

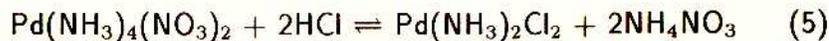
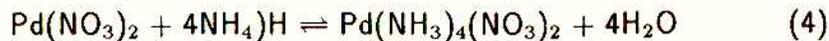
| TESTE | CONDIÇÕES        |                |                              | RESPOSTAS     |               |               |
|-------|------------------|----------------|------------------------------|---------------|---------------|---------------|
|       | $\theta$<br>(°C) | SÓLIDOS<br>(%) | $E_{\text{Pd}}^{(2)}$<br>(%) | [Pd]<br>(g/l) | [Fe]<br>(g/l) | [Cu]<br>(g/l) |
| HN-1  | 25               | 25             | 66                           | 102           | 0,3           | 1,3           |
| HN-2  | 25               | 20             | 68                           | 83            | 0,3           | 0,9           |
| HN-3  | 30               | 17             | 60                           | 86            | 0,03          | 3,0           |
| HN-4  | 30               | 25             | 67                           | 109           | 0,03          | 1,6           |
| HN-5  | 70               | 20             | 75                           | 130           | 1,2           | 4,0           |
| HN-6  | 70               | 10             | 77                           | 54            | 1,1           | 3,5           |

(1)  $\theta$ (°C) = temperatura

(2)  $E_{\text{Pd}}$  = extração percentual de paládio

A temperatura foi o parâmetro mais determinante no comportamento cinético da lixiviação, acelerando sobremaneira o processo e permitindo ainda alcançar extrações um pouco mais elevadas de paládio. No entanto, não se atingiu a extração total do metal de interesse. Os resultados da análise do resíduo da lixiviação nítrica por difração de raios X demonstraram a presença de sulfeto de paládio ( $\text{PdS}$ ), que é um composto levemente solúvel em  $\text{HNO}_3$  e solúvel em água-régia. Os testes de lixiviação com água-régia permitiram obter extrações de até 97% do paládio, confirmando a previsão do comportamento teórico proposto.

A partir de um volume de lixívia nítrica contendo paládio, obtido dentro das condições descritas anteriormente, foram realizados testes de purificação da solução e de precipitação do sal amarelo. Os testes consistiram, em linhas gerais, em precipitar, sob a forma, de hidróxidos, as impurezas presentes na solução (Pb, Fe, Cu, Zn), através da elevação do pH até 6. Em seguida, ajustar o pH para valores acima de 9, de forma a permitir a formação do composto aminado de paládio ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ) e, finalmente, precipitar o sal amarelo de paládio (dicloro diaminopaládio (II)) pela adição de ácido clorídrico até pH 1. As reações químicas que representam as três fases citadas estão a seguir:



A Tabela 4 apresenta alguns dos resultados obtidos nos testes.

A diluição da lixívia original (da ordem de 100g/l em Pd) foi necessária em função dos resultados obtidos no teste PP1. A neutralização do ácido nítrico residual com hidróxido de amônia gerou uma elevação substancial da temperatura, implicando em menor recuperação do paládio na forma de sal amarelo. Em primeira instância, decidiu-se resfriar a solução resultante após a precipitação e proceder à nova ciclagem de pH. Dessa forma, foi possível extrair cerca de 99% do paládio contido inicialmente. Procurou-se diluir a lixívia original (PP2 - 1:3; PP3 - 1:5), mas a elevação de temperatura após a primeira ciclagem de pH ainda foi significativa. O aumento do volume da solução a tratar, com conseqüente diminuição da concentração de paládio, promoveu uma ligeira redução da extração do metal. A repetição da ciclagem de pH permitiu alcançar resultados satisfatórios de recuperação.

Tabela 4 - Resultados dos testes de purificação da lixívia nítrica e precipitação do sal de paládio.

| RESPOSTAS<br>TESTE | CONCENTRAÇÃO (g/l) |       |      |      |                      | θ<br>(°C) | EPd<br>(%) | CONSUMO (l/kg) |   |
|--------------------|--------------------|-------|------|------|----------------------|-----------|------------|----------------|---|
|                    | [Pd]               | [Pb]  | [Fe] | [Cu] | (NH <sub>4</sub> OH) |           |            | (HCl)          | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| PP-1<br>(original) | A                  | 20,50 | 0,60 | 0,16 | 0,47                 | 93        | -          | -              | -   |
|                    | B                  | 2,70  | 0,23 | -    | 0,18                 | 75        | 75         | -              | -   |
|                    | C                  | 0,18  | 0,20 | -    | 0,16                 | 25        | 99         | 54             | 32  |
| PP-2<br>(1:3)      | A                  | 12,00 | 0,13 | 0,32 | 0,14                 | 45        | -          | -              | -   |
|                    | B                  | 1,72  | -    | -    | -                    | 54        | 70         | -              | -   |
|                    | C                  | 0,18  | -    | -    | -                    | 25        | 95         | 40             | 25  |
| PP-3<br>(1:5)      | A                  | 9,20  | 0,20 | 0,24 | 0,12                 | 49        | -          | -              | -   |
|                    | B                  | 2,90  | 0,20 | -    | 0,09                 | 44        | 60         | -              | -   |
|                    | C                  | 0,50  | 0,20 | -    | 0,09                 | 25        | 93         | 33             | 21  |
| PP-4<br>(original) | A                  | 54,00 | 0,64 | 4,00 | 0,60                 | 22        | -          | -              | -   |
|                    | B                  | 14,00 | 0,40 | 3,00 | 0,40                 | 22        | 88         | -              | -   |
|                    | C                  | 0,70  | 0,31 | 1,96 | 0,26                 | 22        | 98         | 6              | 9   |

A - amostra após purificação

B - amostra após precipitação do sal de paládio

C - amostra após ciclagem de pH

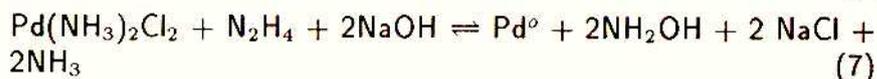
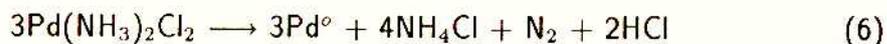
\* Original = sem diluição

\*\* Em termos de litros de reagentes por quilograma de paládio extraído, à exceção do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> expresso em kg/kg.

\*\*\* EPd = Extração percentual de paládio.

A introdução de carbonato de amônio (teste PP-4) na etapa de precipitação das impurezas permitiu eliminar tanto o problema da diluição quanto o do aumento da temperatura. A extração de paládio elevou-se, em relação aos resultados dos testes anteriores, na primeira ciclagem para 88%, indicando que uma segunda ciclagem tornava-se necessária para obter valores mais elevados de recuperação do metal. Os consumos de reagentes diminuíram sensivelmente com o procedimento escolhido.

O sal amarelo produzido foi submetido a testes de redução. Duas rotas foram avaliadas, a primeira por decomposição térmica (reação 6) e a segunda por redução hidrometalúrgica utilizando hidrato de hidrazina em meio alcalino ou amoniacal (reação 7).



A avaliação utilizou, como subsídio, resultados obtidos em estudos anteriores. Ambos os processos testados permitiram obter o paládio com pureza 99,9+%. No entanto, a rota pirometalúrgica apresentou dois inconvenientes. O primeiro diz respeito à necessidade de utilizar atmosfera inerte ou redutora durante o resfriamento do calcinado metálico. O segundo está relacionado aos subprodutos de reação, visto que o gás clorídrico é extremamente corrosivo, exigindo instalações especiais para exaustão e tratamento. A redução hidrometalúrgica exigiu cuidados no manuseio do hidrato de hidrazina, além de gerar efluentes tóxicos que necessitam de um sistema de exaustão localizado eficiente. Em face das condições existentes na usina da CMB, o processo escolhido para ampliação da escala foi o da redução hidrometalúrgica.

A fusão de paládio metálico, a partir do pó produzido na etapa de redução, apresentou dificuldades em função da inexistência de materiais adequados. Diversos testes de fundição foram realizados, em forno de indução, utilizando cadinhos de diversas procedências.

Foram avaliados diferentes materiais (zircônia, zircônia-alumina-sílica (ZAS), alumina, óxido de magnésio), com porosidade e espessura de parede do cadinho variados. O problema principal verificado foi a trincagem dos cadinhos, proveniente do gradiente de temperatura observado entre a região de fusão e aquela imediatamente superior. Os cadinhos de ZAS e de óxido de magnésio foram selecionados para uso industrial.

A seguir, apresentamos uma descrição das atividades realizadas em nível industrial, comentando os principais problemas enfrentados.

#### 4. OPERAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

A unidade industrial, na qual foi realizada a extração e refino do paládio contido no resíduo estocado, está apresentada esquematicamente na Figura 2. O resíduo, muito úmido, foi secado e peneirado para pesagem. A etapa de secagem gerou problemas que serão comentados à frente.

Os equipamentos utilizados já existiam na CMB e foram modificados, de forma a permitir a operação eficiente dos processos. A unidade dispunha de linhas de água deionizada, ácido clorídrico e amônia.

Inicialmente o material foi todo lixiviado com ácido sulfúrico (10% p/v), em reatores de 400l de volume total. A carga de sólidos foi da ordem de 80kg, e o tempo de reação de 2 horas. A Tabela 5 apresenta alguns dos resultados da lixívia produzida. A presença de paládio em todas as soluções confirma a existência de cloreto de paládio nos sólidos, e a variação nas concentrações dos elementos demonstra a heterogeneidade do material tratado. As soluções com concentração superior a 0,1g/l de paládio foram tratadas com pó de ferro para posterior recuperação do metal de interesse. A extração do cobre esteve na faixa de 85 a 95%.

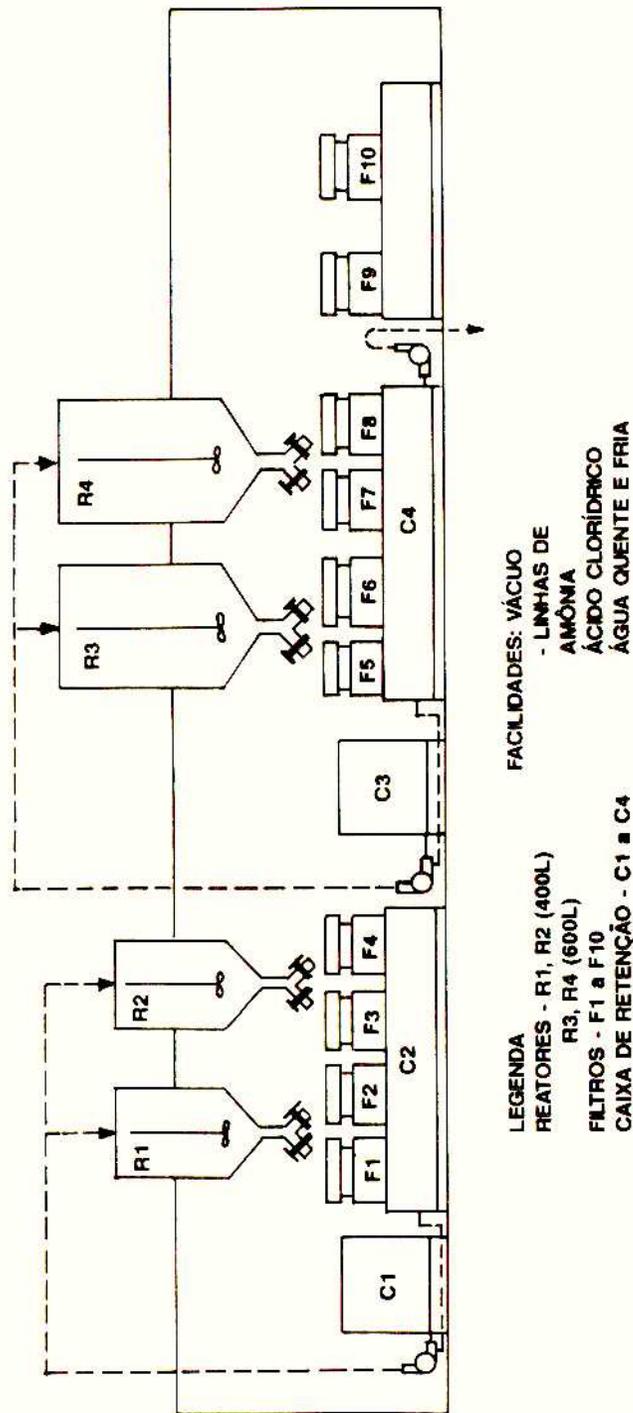


FIG. 2 - ESQUEMA DOS EQUIPAMENTOS DA UNIDADE DE EXTRAÇÃO DE PALÁDIO - CMB.

Tabela 5 - Resultados da lixiviação sulfúrica em escala industrial.

| RESPOSTAS | $\theta(^{\circ}\text{C})$ | [Pd]  | [Cu]  | [Fe]  |
|-----------|----------------------------|-------|-------|-------|
| BATELADA  |                            | (g/l) | (g/l) | (g/l) |
| 1         | 28                         | 0,02  | 29,0  | 5,2   |
| 2         | 27                         | 1,85  | 26,0  | 1,1   |
| 3         | 27                         | 1,35  | 19,0  | 2,0   |
| 4         | 27                         | 2,00  | 33,5  | 11,5  |
| 5         | 27                         | 2,40  | 35,0  | 2,5   |
| 6         | 25                         | 2,50  | 31,0  | 0,5   |

O tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dos precipitados da redução com ferro, assim que produzidos, elimina a presença de paládio na lixívia e, portanto, a reciclagem de novos resíduos contendo paládio. Este é um problema a ser enfrentado apenas no tratamento do material estocado.

O sólido obtido por filtração, após a lixiviação ácida, foi tratado com ácido nítrico concentrado (58%p/v) em reatores de 600l de volume total. A carga de sólidos no reator foi de 100kg e o tempo de reação de 5 horas. Ocorreu uma produção de gás nítrico ( $\text{NO}_2$ ) muito intensa e, apesar da agitação mecânica eficiente, este ficou em grande quantidade adsorvido à polpa do material, ocasionando problemas na etapa de filtração. A densidade da solução produzida e a granulometria fina dos sólidos na polpa retardaram muito a fase de separação sólido/líquido. Visando aumentar a rapidez de produção de solução para alimentar as demais etapas foram utilizados 25 sistemas de filtração em paralelo. A Tabela 6 apresenta alguns resultados de composição da lixívia de paládio produzida.

Tabela 6 - Composição da lixívia nítrica de paládio.

| RESPOSTA<br>(g/l) | [Pd] | [Cu] | [Pb] | [Bi] | [Fe] |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| BATELADA          |      |      |      |      |      |
| 1                 | 68   | 6,8  | 0,9  | 1,7  | 1,5  |
| 2                 | 51   | 5,0  | 0,8  | 0,0  | 1,1  |
| 3                 | 41   | 2,8  | 1,1  | 0,8  | 1,2  |
| 4                 | 44   | 3,6  | 1,0  | 1,2  | 1,5  |

A presença de ferro em baixa concentração nas soluções confirma o comportamento de passivação desse metal em ácido nítrico concentrado. As concentrações de paládio em solução foram menores do que as obtidas em laboratório, porém similares àquelas obtidas em escala piloto. O fato se explica pela presença no resíduo de óxido de paládio (PdO) em quantidade significativa. A existência de sulfeto de paládio no material havia sido detectada nos estudos de laboratório, porém não a de PdO. A secagem não controlada do material promoveu a oxidação significativa do sulfeto a óxido de paládio, provocando um inconveniente no processamento industrial. A variação do teor de paládio no resíduo inicial também influenciou na variação da concentração de paládio na lixívia.

O monóxido de paládio é um composto insolúvel nos meios oxidantes usuais disponíveis, inclusive em água-régia. A sua presença no material foi confirmada por análises químicas (difração de raios X) e, ao contrário do PdS, que é levemente solúvel em HNO<sub>3</sub>, ele é insolúvel mesmo em soluções concentradas e aquecidas deste ácido. Este fato acarretou uma diminuição da extração total do paládio. Ao final deste item serão comentados alguns estudos relacionados à solução deste problema.

A solução nítrica contendo paládio, estocada nas caixas de retenção, foi bombeada para reatores de 600l, onde o pH foi elevado até a faixa de 5-6. Os metais impurificantes foram precipitados na

forma de hidróxidos e, após um período de decantação, a solução sobrenadante foi retirada e filtrada. A elevação do pH até a faixa de 9-10 com amônia e a posterior precipitação do sal de paládio com ácido clorídrico foi realizada em reator de 400l com os reagentes das linhas existentes na unidade. O volume de amônia gasto foi da ordem de 10% do tratado e o de ácido clorídrico equivaleu a 30% do mesmo. As soluções produzidas, após a segunda ciclagem, apresentavam concentração de paládio em torno de 0,5g/l e foram tratadas com pó de ferro para recuperação do metal ainda presente. A Tabela 7 apresenta composições médias de soluções tratadas após a primeira e a segunda ciclagens.

Tabela 7 - Composição média das soluções após ciclagens.

| CICLO    | CONCENTRAÇÃO (g/l) |      |      |
|----------|--------------------|------|------|
|          | [Pd]               | [Cu] | [Fe] |
| Primeiro | 1,72               | 0,0  | 1,0  |
| Segundo  | 0,50               | 0,0  | 0,7  |

O sal amarelo de paládio foi encaminhado para um reator de 400l, utilizado exclusivamente para redução com hidrazina. As cargas de sólido no reator foram da ordem de 85kg (peso úmido) e essa etapa gerou um grande volume de amônia exigindo a utilização de exaustão localizada, principalmente em função da temperatura alcançada no sistema (da ordem de 80°C). A reação de redução é muito violenta exigindo que a adição da solução de hidrazina com NaOH à suspensão de sal amarelo seja realizada de forma lenta e cuidadosa. O paládio metálico foi lavado, produzindo-se cerca de 45kg de metal por partida.

A pureza do produto assim obtido foi de 99,95%, excedendo as especificações da CMB.

O processamento do resíduo estocado gerou a formação de um

novo resíduo contendo paládio (na forma de sulfeto e de óxido), platina, ouro e impurificantes diversos (Fe, Pb, Cu etc.) em baixo teor. Alguns estudos de redução foram realizados visando a transformação do monóxido de paládio em metal. Seis alternativas tecnológicas foram testadas: duas rotas pirometalúrgicas, utilizando carvão e carbonato de sódio, e quatro rotas hidrometalúrgicas, utilizando hidrato de hidrazina, formaldeído, peróxido de hidrogênio e hidrogênio gasoso. Os melhores resultados foram obtidos nas reações do resíduo com hidrato de hidrazina em meio alcalino, e com carbonato de sódio em atmosfera redutora. Um provável problema de cinética nas reações envolvendo gás sólido e líquido-sólido foi observado em todos os ensaios. As partículas de monóxidos de paládio reduziram-se na superfície a paládio metálico, restando no seu interior um núcleo de óxido remanescente. Etapas alternadas de redução e lixiviação nítrica foram necessárias, de forma a permitir a extração total do metal de interesse.

A rota tecnológica desenvolvida possibilitou a produção de paládio metálico de alta pureza. A implantação do processo, eliminando as etapas de estocagem e secagem do resíduo, evitará a ocorrência das anomalias observadas no tratamento do material estocado. Os problemas operacionais enfrentados nas etapas de filtração podem ser eliminados pela introdução de equipamentos de filtração adequados às suas particularidades.

## 5. CONCLUSÕES

- A rota tecnológica desenvolvida para o tratamento do resíduo estocado na CMB, contendo paládio, consta das seguintes etapas: lixiviação sulfúrica, lixiviação nítrica, purificação, precipitação do sal amarelo de paládio, redução do diclorodiamino paládio II e fusão do metal.
- O paládio metálico produzido em escala industrial apresentou pureza superior a 99,9%.

- A etapa de secagem do material, realizada para avaliação do peso real do resíduo a tratar, introduziu dificuldades no processamento e não deve constar da linha de tratamento normal do mesmo.
- A presença do monóxido de paládio, no resíduo seco, acarretou dificuldades inesperadas no tratamento, exigindo a introdução de operações adicionais na rota inicialmente definida.
- A presença de sulfeto de paládio no resíduo pode ser evitada pela eliminação prévia de excesso de bissulfito existente nas soluções encaminhadas para o tratamento de redução com pó de ferro. A utilização de um agente oxidante apropriado soluciona o problema.
- Os efluentes produzidos nas etapas de processamento são de natureza tóxica, exigindo a utilização de sistemas de exaustão e tratamento eficientes, além do emprego de material de segurança.
- Foi possível desenvolver tecnologia nacional para produção do paládio puro graças ao trabalho conjunto do Centro de Tecnologia Mineral e da Casa da Moeda do Brasil.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Granato, M.; Sobral, L.G.S.. " Recuperação de paládio a partir de sucata eletrônica". *In*: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 11, Natal, out. 1985. Anais. Natal, 1985. v.2.
2. Cleare, M.J. et al. Solvent extraction in platinum group metal processing, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 29: 210-214, 1979.
3. Furman, N.H. . *Standard Methods of Chemical Analysis*, New York, R.E. Frieger Publ. Co., v.1, 1975.
4. Weast, R.C. . *Handbook of Chemistry and Physics*. 59 ed. Palm Beach, CRC Press, 376p., 1979.
5. Foo, G. . A critical analysis of the processing parameters in palladium refining. *In*: *Precious Metals*, 1982. Proceedings. New Port Beach, Pergamon Press, p. 463-476, 1983.

## 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 Oxidados de Zinco Estudos em Escala Piloto - Adão Benvido 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 Benvido 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)
- 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- Eletrôrrrecuperação 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 Centrífuco - 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 Dionfízia 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.
- 60- Degradação de Cianetos por Hipoclorito de Sódio - Antonio Carlos Augusto da Costa, 1992.

## NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

- 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, Hércias 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- Ensaio 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.

