

TECNOLOGIA
AMBIENTAL

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE CIANETOS EM EFLUENTES DE MINERAÇÃO

15

Rozane Valente Marins

STA 15

CE

MCT

CNPq

CETEM

PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Fernando Henrique Cardoso
VICE-PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Marco Antonio Maciel
MINISTRO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA: José Israel Vargas

PRESIDENTE DO CNPq: José Galizia Tundisi
DIRETOR DE DESENV. CIENT. E TECNOLÓGICO: Marisa B. Cassim
DIRETOR DE PROGRAMAS: Eduardo Moreira da Costa
DIRETOR DE UNIDADES DE PESQUISA: José Ubyrajara Alves
DIRETOR DE ADMINISTRAÇÃO: Derblay Galvão

CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

CONSELHO TÉCNICO-CIENTÍFICO (CTC)

Presidente: Roberto C. Villas Bôas

Vice-presidente: Juliano Peres Barbosa

Membros Internos: Fernando Freitas Lins; Luiz Gonzaga S. Sobral; Vicente Paulo de Souza e João Alves Sampaio (suplente)

Membros Externos: Antonio Dias Leite Junior; Arthur Pinto Chaves; Antônio Eduardo Clark Peres; Celso Pinto Ferraz e Achilles Junqueira (suplente)

DIRETOR: Roberto C. Villas Bôas

DIRETOR ADJUNTO: Juliano Peres Barbosa

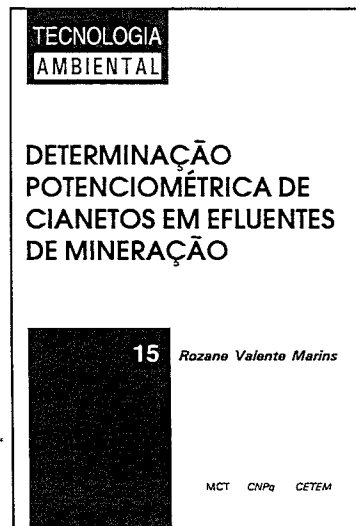
DEPTº DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS (DTM): Fernando Freitas Lins

DEPTº DE METALURGIA EXTRATIVA (DME): Ronaldo Luiz C. dos Santos

DEPTº DE QUÍMICA INSTRUMENTAL (DQI): Luiz Gonzaga S. Sobral

DEPTº DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO (DES): Carlos César Peiter

DEPTº DE ADMINISTRAÇÃO (DAD): Antônio Gonçalves Dias



ISSN - 0103-7374

Rozane Valente Marins

Química Industrial, M.Sc. em Geociências, Doutoranda em Geoquímica Ambiental, pela Universidade Federal Fluminense, bolsista RHAE do DQIA/CETEM.

CT-00007223-5

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia



CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

STAI
CE
EX. 1
Tombado 2006315
1996

CETEM
BIBLIOTECA

CONSELHO EDITORIAL

Editor

Roberto C. Villas Bôas

Conselheiros Internos

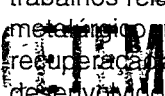
Antonio Carlos Augusto da Costa, Marisa B. de
Mello Monte, Peter Rudolph Seidl

Conselheiros Externos

Armando Corrêa de Araújo (MBR), Artur Cezar Bastos Neto (IPAT),
James Jackson Griffith (Univ. Federal de Viçosa), Luis Enrique Sánchez
(EPUSP), Luiz Drude de Lacerda (UFF), Luiz Lourenço Fregadolli (RPM),
Maria Therezinha Martins (SBM).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no

CETEM.



PATRI 15

17-B - 9539

COL. DE VOL VOL Nº

DATA 25/11/96

COORDENAÇÃO EDITORIAL

REG. Nº Vera Lúcia Ribeiro DIAGRAMAÇÃO

Jacinto Frangella ILUSTRAÇÃO

BMB

Marins, Rozane Valente

Determinação potenciométrica de cianetos em efluentes de mineração/Rozane Valente Marins. - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1996.

74p.- (Série Tecnologia Ambiental, 15)

1. Ouro. 2. Beneficiamento de minério. 3. Cianetação. 4. Determinação potenciométrica. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série.

ISBN 85-7227-092-2

ISSN 0103-0103-7374

CDD 622.7

APRESENTAÇÃO

Análise química!

Esta é, sempre, a etapa crítica de qualquer projeto científico-tecnológico: qual(ais) a(s) metodologia(s) a ser(em) seguida(s), os erros experimentais envolvidos, a confiabilidade metrológica etc...?

Mormente quando o assunto é análise química para fins ambientais!

Esse trabalho, de autoria da doutoranda pela UFF e bolsista RHAE do CETEM, M.Sc. Rozane Valente Marins, aborda de modo claro e analítico os problemas e soluções encontrados na determinação potenciométrica de cianetos em efluentes derivados da atividade minero-metalúrgica. Como tal, foi parte integrante de tese de mestrado da autora, defendida junto à UFF, tendo por orientador o Prof. Dr. John E. L. Maddock.

O leitor interessado na área encontrará uma leitura estimulante e objetiva.

Rio de Janeiro, outubro de 1996.

Roberto C. Villas Bôas
Diretor

SUMÁRIO

RESUMO	1
1. INTRODUÇÃO	3
1.1 Métodos Disponíveis para Determinação de Cianetos	4
1.2 Métodos Disponíveis para Conversão das Espécies Cianeto a Ion Cianeto (CN) - Medição de Cianeto	14
2. OBJETIVOS	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 Normalização da Nomenclatura das Diferentes Espécies de Cianeto	19
3.2 Medição de Cianetos	20
3.3 Preservação e Preparação das Soluções de Cianeto- Padrões e Amostras	30
3.4 Medição do Coeficiente de Degradação Natural de Soluções de Cianeto - Estudos através do Uso do Eletrodo Íon-Seletivo a Cianeto	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Resultados da Volumetria Utilizando p-dimetil- aminobenzilideno Rodamina	35
4.2 Resultados da Potenciometria Utilizando Eletrodo Seletivo ao Ion Cianeto	36
4.3 Comparação entre os Resultados da Potenciometria Direta, Utilizando Eletrodo Íon-Seletivo, e os da Volumetria	41
4.4 Resultados da Destilação do HCN para Medição de Cianeto Total	42
4.5 Resultados da Avaliação das Concentrações de Cianeto Livre e Metais na Solução de Reciclo de Araci - BA	46

4.6 Resultados das Determinações dos Coeficientes de Degradação Natural de Soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$, através do Uso do Eletrodo Seletivo ao Íon Cianeto	48
5. CONCLUSÕES	56
5.1 Sobre a Volumetria	56
5.2 Sobre a Potenciometria Utilizando Eletrodo Seletivo ao Íon Cianeto	56
5.3 Sobre a Comparação entre a Técnica Potenciométrica e a Volumétrica	57
5.4 Sobre a Destilação de HCN para Medição do Cianeto Total	58
5.5 Sobre as Concentrações de Cianeto Livre e Metais na Solução de Reciclo de Araci - BA	59
5.6 Sobre a Determinação dos Coeficientes de Degradação Natural de Soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$ Através do uso do Eletrodo Seletivo ao Íon Cianeto	60
6. RECOMENDAÇÕES	62
BIBLIOGRAFIA	64

RESUMO

O efluente do processo de cianetação de minério aurífero contém várias espécies cianeto que podem, após sofrerem mudanças físico-químicas, liberarem HCN, a espécie mais tóxica. Devido a isto, todas as espécies cianeto necessitam ser medidas quando do despejo de efluentes. Esta mesma necessidade se aplica nas diferentes etapas do processo industrial.

O presente trabalho desenvolveu-se a partir da avaliação dos métodos mais sensíveis adequados às medidas de cianeto na faixa de 20-200 ppb (faixa de interesse à legislação brasileira), optando-se pela técnica Potenciométrica Direta, utilizando eletrodo seletivo a cianeto, para medidas de cianeto livre e da técnica de destilação em circuito fechado de soluções de cianeto, para liberação, medição e pré-concentração de cianeto total.

Palavras-chave: cianetos, potenciometria direta, cianetação

ABSTRACT

The effluents of gold cyanidation process have some different metals cyanide species in solution that can generate HCN, the more important toxicological specie, with changes of the physical-chemical proprieties of the environment. This feature turns necessary to measure the total cyanide during discharges control. This measurement is also necessary in the different steps of the industrial process.

The evaluation of the more accured methodologies to determine cyanides in the range of 20 to 200 ppb (range of Brazilian legislation's) allowed to choose the potentiometry with ion selective electrode in this study to measure free cyanide. The methodology using destillation in a close circuit was tested to liberate, concentrate and measure the total cyanide.

Key words: cyanides, potentiometry, cyanidation process

1. INTRODUÇÃO

O efluente do processo de cianetação de minério aurífero contém várias espécies de cianeto que podem, após sofrerem mudanças físico-químicas, liberarem HCN, a espécie mais tóxica. Devido a isto, todas as espécies cianeto necessitam ser medidas quando do despejo de efluentes. Essa mesma necessidade se aplica nas diferentes etapas do processo de cianetação do minério de ouro.

Conn (1981), por sua experiência em detecção de cianetos, comenta que não é uma técnica analítica de fácil execução. Além do que, os limites requeridos para controle ambiental, na faixa de ppb, requerem um analista cuidadoso, experiente em análise de baixo teor e uma atenção concentrada em programas de intercalibração para segurança da qualidade dos dados, sem os quais acredita ser impossível produzir dados consistentes de alta qualidade.

Consideradas as necessidades de medição de todas as espécies presentes em efluentes de processos de beneficiamento de minério de ouro por cianetação e em águas naturais, e os máximos permitidos, segundo a legislação, de 200 ppb (FEEMA, 1980, para efluentes) e de 20 ppb (CONAMA, 1986, para águas de Classe I, FEEMA, 1980, para concentração no corpo receptor do efluente), tornou-se objeto principal do presente trabalho a otimização de uma metodologia analítica para medição de cianeto total em concentração menor ou igual a 20 ppb ($0,7 \times 10^{-6}$ M).

1.1 Métodos Disponíveis para Determinação de Cianetos

Entre os métodos analíticos de maior sensibilidade para determinação de cianeto, em águas naturais ou em efluentes do processo de beneficiamento de minério de ouro, encontram-se a colorimetria, a fluorimetria e a potenciometria direta utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto ou à titulação potenciométrica.

Outras técnicas mais sofisticadas são disponíveis tais como a cronopotenciometria a corrente zero, também utilizando eletrodo seletivo a cianeto, alcançando o limite mínimo de 0,25 ppb de cianeto, com desvio padrão estimado de 25%, em cinco determinações realizadas (SEKERKA e LECHNER, 1977). Porém, é necessário que, antes da medição, a amostra seja adequadamente tratada e totalmente convertida ao estado gasoso. Além disso, amostras, padrões e sensores devem estar a temperaturas idênticas, não podendo variar mais ou menos que 0,5°C. Mais recentemente, eletrodos sensores de gases e seletivos ao íon cianeto foram estudados (FLIGIER *et al.*, 1982, GRATZL *et al.*, 1978). Os resultados mostraram a superioridade dos eletrodos de membrana de prata metálica, porém, a medida é feita somente na fase gasosa.

GIRARD (1979) utilizou a cromatografia de troca iônica com detector colométrico; BOND *et al.* (1982) determinaram simultaneamente sulfeto livre e cianeto por cromatografia iônica, utilizando detecção eletroquímica, enquanto que POHLANDT-WATSON (1987) utilizou mais especificamente a cromatografia de par iônica na determinação de complexos metálicos de cianeto, a fim de subsidiar decisões sobre o tratamento de efluentes da indústria metalúrgica. A detecção espectrofotométrica dos complexos foi acompanhada pela detecção amperométrica para determinação dos complexos de prata e cobalto, que apresentaram o mesmo tempo de retenção.

Entretanto, a colorimetria, a fluorimetria e a potenciometria são as técnicas mais utilizadas nas determinações.

A fluorimetria mostra-se muitas vezes um método sensível, específico e econômico e, em geral, mais sensível que o procedimento colorimétrico. GUILBAULT E KRAMER (1965 a, b) observaram que a benzoquinona mostrava-se um bom reagente para cianeto, permitindo a detecção de 0,2 µg de cianeto/ml (0,2 ppm). KRAMER (1976) sugeriu que o p-nitrobenzaldeído apresentava maior sensibilidade às adições de cianeto do que a benzoquinona.

RYAN *et al.* (1976) observaram que a p-benzoquinona e a 1,2 e 1,4 naftaquinona apresentaram resultados inferiores em relação à adição de cianeto. Os resultados foram otimizados em meio de dimetil sulfóxido a 50°C. A reação com o ácido, 1,4 naftaquinona 2-sulfônico em meio aquoso produziu uma fluorescência relativamente alta. Porém, a reação ocorre a pH 7,8 quando o equilíbrio $\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$ é deslocado para a esquerda, podendo haver perdas de cianeto por volatilização do HCN. Isto torna-se mais crítico ao observar-se que, para desenvolvimento máximo da cor, é necessário o tempo de uma hora.

GUILBAULT *et al.* (1968) estudaram a utilização de sistemas enzimáticos em amostras biológicas de sangue e urina para determinação indireta de cianeto, inibidor da peroxidase através da conversão do ácido homovanílico, não-fluorescente, ao ácido 2,2'-diidroxi-3,3'-dimetoxibifenil-5,5'-diacético, altamente fluorescente. A velocidade inicial de formação desse derivado fluorescente é medida e relacionada à atividade das enzimas. Esse método é capaz de medir 0,9-125 µgCN⁻/ml (0,9-125 ppm) com exatidão de aproximadamente 2% e precisão de cerca de 3%; no entanto, aplica-se mais a estudos sobre a toxicidade do cianeto.

Os métodos colorimétricos são aconselháveis para medidas de cianeto a baixos teores, não sendo, entretanto, aconselháveis para amostras coloridas ou turvas. Nestes casos, quando utiliza-se a medida colorimétrica, é necessário empregar um processo de separação, tal como a filtração ou destilação do

cianeto. Além disto, HARGIS (1978) ressalta que os métodos colorimétricos podem perturbar o equilíbrio químico da solução, isto é, liberar cianeto dos complexos metálicos durante a análise, não servindo a medidas diretas de cianeto livre.

ALDRIDGE (1944) desenvolveu um método baseado na conversão do cianeto e tiocianeto em brometo de cianogênio, que tem sua coloração estimada através da reação com aminas em solução de piridina (reação de König). EPSTEIN (1947) otimizou o procedimento produzindo o cloreto de cianogênio através da reação do cianeto com cloroamina-T e fazendo-o reagir com uma mistura de piridina contendo 0,1% de bispirazolona e 1-fenil, 3-metil, 5-pirazolona. O corante formado é estável por cerca de meia hora a 25°C e segue a lei de LAMBERT-BEER entre os limites de 0,2 a 1,2 µg de cianeto/ml (0,2 - 1,2 ppm).

Vários outros autores estudaram o método colorimétrico utilizando a mistura piridina-pirazolona. KRUSE e MELLON (1951) observaram a interferência do tiocianato e a possibilidade de precipitação de cations como hidróxidos. LUDZACK *et al.* (1954) confirmaram as conclusões feitas por SERFASS *et al.* (1952, apud LUDZACK *et al.*, 1954), e afirmaram que para concentrações de cianeto acima de 1,0 mg/l (1,0 ppm) as medidas deveriam ser efetuadas através de técnica volumétrica utilizando AgNO₃ como titulante, e abaixo de 1 ppm através do procedimento colorimétrico utilizando a mistura piridina-pirazolona. Além disto, LUDZACK *et al.* sugeriram a extração do corante para separá-lo de interferentes, porém esse procedimento só obteve índices de 70% de recuperação.

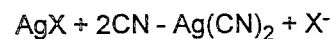
BARK e HIGSON (1964) continuaram a estudar o procedimento envolvendo a síntese de KÖNIG e a formação de corante derivado da piridina, e verificaram que somente três aminas se mostravam adequadas às determinações de cianeto: a p-aminodifenilamina, a benzidina e a p-fenilenodiamina.

A benzidina é carcinogênica, devendo ter seu uso limitado. Dentre as demais, a p-fenilenodiamina mostrou-se mais adequada como precursora do corante por várias razões. Os autores ratificam a necessidade de tratamento para amostras coloridas ou turvas e a ocorrência da interferência por íons tiocianato. Substâncias redutoras e oxidantes não interferem. Cianetos na faixa de 0,005-100 mg CN/l (5 ppb a 100 ppm) foram medidos através desse procedimento.

Outros métodos colorimétricos citados por HARGIS (1978), tais como os que utilizam ácido pícrico a pH 7,8 a 10,2 e aquecimento a 70 - 85°C, ou a oxidação da fenoltaleína pelo cianeto na presença de cobre, foram considerados de pouca exatidão e seletividade.

A potenciometria é, dentre as técnicas de determinação de íons cianeto, a de mais fácil utilização, de menor custo e a mais sensível. FRANT (1971) dizia-se particularmente surpreso com o pouco uso dos eletrodos íons seletivos na área de metalurgia, uma vez conhecidas as vantagens no uso de eletrodos, isto é, a capacidade dos eletrodos de atingirem uma grande faixa de concentrações, com resposta praticamente imediata à composição da amostra, e praticamente nenhuma necessidade de pré-tratamento da amostra, desde que a coloração e a turbidez da amostra não afetam a determinação.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos seletivos aos íons cianeto, constituídos de um haleto de prata incorporado numa mistura de sais inorgânicos, pode ser interpretado com base na reação de troca iônica no precipitado (TÖTH & PUNGOR, 1970; PUNGOR & TÖTH, 1970).



$$\text{sendo, } K_{X, \text{CN}} = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} \cdot a_{\text{X}^-}}{a_{\text{CN}^-}^2 \cdot a_{\text{AgX}}}$$

e considerando-se a equação de Nernst para o eletrodo:

$$E = E^{\circ} + 0,059 \log(a_x + a_x^* + K_{x,CN} a_{CN}^2),$$

onde:

a = atividade do haleto em solução;

a_x^* = atividade do haleto devida ao deslocamento pelo íon cianeto, na membrana

a_{CN} = atividade do íon cianeto em solução, e

$K_{x,CN}$ = constante de dissolução de um eletrodo Ag^x para íons cianeto.

Portanto, a composição original da membrana do eletrodo íon seletivo é responsável pela seletividade do eletrodo a vários outros íons que podem ocorrer na solução-amostra. Um outro problema observado foi a possível ocorrência de reações de troca iônica na superfície da membrana do eletrodo devido a presença de complexos metálicos menos estáveis que o $Ag(CN)_2^-$. Isto significa que esses complexos de cianeto atuam como se o cianeto estivesse parcialmente livre, provocando, portanto, a medição desse cianeto. Entretanto, foi observado que produtos clorados, resultantes do tratamento por cloração alcalina dos efluentes do processo de beneficiamento de minério de ouro, não interferem nas determinações de cianeto utilizando eletrodo íon-seletivo.

TÖTH & PUNGOR (1970) e TÖTH (1970) observaram que há uma boa correspondência entre os resultados obtidos através da medida potenciométrica direta de íons cianeto, utilizando um eletrodo de haleto de prata, e os obtidos utilizando este eletrodo para detecção do ponto final da titulação de soluções de cianeto. Devido a isto, sugeriram o primeiro método como

uma importante opção para determinação de cianeto em efluentes industriais.

FLEET & VON STORP (1971 a, b) utilizaram o eletrodo de membrana de Ag_2S/Ag para determinação de cianeto em monitoramento contínuo na faixa de 10^{-2} a 5×10^{-5} M (260 a 1,30 ppm). Sérias interferências foram observadas na presença dos íons iodeto e sulfeto. Entretanto, ficou evidenciado que o uso de eletrodo de membrana seletivo aos íons cianeto oferecia significantes vantagens sobre os métodos existentes de análise, sendo adequado ao monitoramento contínuo.

FRANT *et al.* (1972) tiveram dificuldades em preparar padrões estáveis de cianeto em baixas concentrações (ppm) e em selecionar amostras e padrões de mesma força iônica. Devido a isto, adotaram o método de adição-padrão, utilizando eletrodo específico aos íons prata na presença da solução indicadora de $Ag(CN)_2^-$ e calculando os resultados através de GRAN (GRAN, 1952; ANÔNIMO, 1971). O método tem como premissa básica que a concentração de íons prata numa solução contendo uma concentração I de $Ag(CN)_2^-$ está relacionada à concentração de cianeto livre.

$$[Ag^+] = \frac{I}{\beta_2 [CN]_2^2}$$

onde β_2 é a constante de formação do $Ag(CN)_2^-$. A concentração da solução indicadora não deve ultrapassar a concentração mínima de cianeto a ser detectada por um fator de dez. Nessa solução deverá haver um pequeno excesso (1%) de cianeto a fim de que seja evitada a precipitação de $AgAg(CN)_2$.

Esse excesso será medido como amostra. A otimização da relação entre a concentração da solução indicadora e a concentração mínima a ser determinada foi obtida com a concentração

da solução-indicadora a 10^{-5} M e a concentração detectada de cianeto em torno de $1,15 \times 10^{-6}$ M (0,03 ppm).

As maiores desvantagens encontradas pelos autores foram a necessidade de conhecimento prévio, aproximado, das concentrações de cianeto nas amostras, para a escolha da concentração ideal da solução-padrão a ser adicionada, e a ocorrência de interferências nas determinações, devido à presença de íons metálicos formadores de complexos estáveis.

RISEMAN (1972) ressaltou as qualidades das medidas potenciométricas de cianeto das medidas colorimétricas usualmente empregadas, observando a possibilidade de uso dos eletrodos íon-seletivos em amostras turvas, coloridas, e no campo utilizando voltímetro portátil. O autor sugere o eletrodo seletivo ao íon cianeto, modelo ORION 94 - 06 ($\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ I), para medidas de cianeto até o limite inferior de 50 ppb ($1,9 \times 10^{-6}$ M), semelhante ao anteriormente observado no método de FRANT *et al.* (1972). Também observa que utilizando-se o eletrodo seletivo ao íon prata e a solução indicadora de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, pode-se medir decréscimos da concentração de íons prata, correspondentes ao quadrado da concentração do cianeto adicionado em excesso, tendo-se em vista o equilíbrio, $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$, base do método potenciométrico utilizando esta solução indicadora. Isto é, a inclinação observada para a curva desse eletrodo corresponde ao dobro da curva do eletrodo seletivo ao anion monovalente (CN^-), ou seja, a curva apresenta uma inclinação de -118mv, a 25°C , para um aumento de dez vezes a concentração de cianeto em excesso na solução. Segundo o autor, a maior inclinação da curva desse eletrodo permite uma maior precisão nos resultados das medidas, e quanto a possível interferência de íons prata nessas medidas sugere que são irrelevantes, devido à raridade da ocorrência desses íons em efluentes.

HARZDORF (1976) utilizou o eletrodo de Ag/Ag I, pH 11,2. O pH ideal foi obtido através do uso de solução-tampão (borato

de sódio) devido à observação de que determinações em solução de NaOH teriam a linearidade da curva de calibração do eletrodo restringida, provavelmente, pela interferência dos íons OH^- . Foi utilizado NaNO_3 (0,5M) para manutenção da força iônica constante. Os estudos preliminares sobre a reprodutibilidade desse tipo de eletrodo mostraram um ligeiro deslocamento do potencial, no sentido positivo, quando o eletrodo foi utilizado repetitivamente a uma atividade constante de cianeto. Esta tendência decresceu com o aumento da atividade dos íons cianeto e pode ser eliminada em soluções contendo no mínimo 20% de metanol. Esses deslocamentos característicos de eletrodos de membrana sólida muitas vezes são toleráveis, não sendo necessário o uso de metanol. A presença de iodeto nas soluções-amostra causa sérias interferências nas medidas de cianeto. Brometo e cloreto podem ser tolerados até concentrações marcadamente altas. Anions, tais como SO_4^{2-} , O_3^- , NO_2^- e PO_4^{3-} não interferem. Nas condições ótimas de medida, foi determinado cianeto em soluções contendo 26 ppb de CN^- (10^{-6} M), próximo aos valores obtidos por FRANT *et al.* (1972) e RISEMAN (1972).

SEKERKA & LECHNER (1976) avaliaram melhor o eletrodo de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ I e, também, observaram pH ideal a 11,2. Com decréscimos do pH houve decréscimo da sensibilidade do método, e a pH mais alto que 11,2, especialmente acima de pH 12,0, a interferência de íons OH^- tornou-se pronunciada. Uma outra recomendação interessante feita pelos autores é de que eletrodos utilizados para medidas de cianeto em baixas concentrações não devem ser utilizados em soluções de concentrações superiores a 10^{-5} M (0,26 ppm CN^-) devido ao fato da resposta do eletrodo não ser restabelecida para detecção de baixos teores de cianeto imediatamente após efetuar medidas em concentrações consideradas altas para o eletrodo seletivo. Além disso, aconselham a estocagem do eletrodo em solução-tampão de fosfato (pH 11,5). Os autores observaram uma precisão de 10% nas medidas potenciométricas utilizando o eletrodo de

$\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag I}$ em soluções contendo cerca de 2 ppb CN^- ($0,08 \times 10^{-6}$ M), abaixo do limite inferior encontrado por FRANT *et al.* (1972), utilizando o eletrodo seletivo ao íon prata e solução-indicadora de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ e, por HARZDORF (1976) utilizando o eletrodo de $\text{Ag}/\text{Ag I}$ em condições otimizadas.

Os resultados obtidos por SEKERKA & LECHNER (1976) mostraram-se promissores para determinações de cianeto em efluentes de cianetação.

CLYSTERS *et al.* (1976) promoveram uma comparação entre o eletrodo seletivo aos íons cianeto e o seletivo aos íons prata para detecção do ponto final da titulação de soluções de cianeto. Como RISEMAN (1972) tinha anteriormente observado, o eletrodo seletivo ao íon prata apresenta uma curva de calibração com inclinação duas vezes superior a do eletrodo seletivo ao íon cianeto, permitindo segundo CLYSTERS *et al.* (1976) a detecção de cianetos em concentrações mais baixas, além de produzir resultados mais precisos na titulação potenciométrica de cianeto. Isto se deve ao fato da mudança de potencial no ponto de equilíbrio da titulação ser muito mais brusca no caso da detecção com eletrodos seletivos aos íons prata.

Os autores observaram que o eletrodo seletivo aos íons prata é muito mais duradouro do que o seletivo aos íons cianeto, e pelas razões citadas aconselham o uso preferencial do eletrodo seletivo aos íons prata nas titulações potenciométricas de soluções de cianeto, até o limite inferior de 1 ppm ($3,8 \times 10^{-5}$ M) para o qual obtiveram, em nove determinações, o desvio padrão de 1,1% correspondente a 10 ppb em íons cianeto. Abaixo deste limite os autores sugerem o uso do método de adições-padrão, que parece ser adequado a determinações de cianeto na faixa de 250 a 0,01 ppm CN ($3,8 \times 10^{-7}$ M). Todas as medidas foram realizadas em presença de 0,5 ml de solução indicadora de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Os autores estudaram, ainda, as interferências causadas por anions e observaram que o método de adição-padrão é muito seletivo. Somente grandes quantidades de tiosulfato, acima da razão 1000:1 em relação aos íons cianeto presentes, e sulfeto, mesmo em baixas concentrações, provocaram desvios consideráveis na medição de cianeto. A interferência causada por íons iodeto não tem relevância para medidas de cianeto em efluentes da cianetação e em águas naturais.

CUSBERT (1976) testou a metodologia utilizando diretamente o eletrodo seletivo ao íon cianeto e a titulação potenciométrica contra dois métodos colorimétricos utilizando piridina (piridina-pirazolona e piridina-ácido barbitúrico) e observou que os métodos potenciométricos eram mais exatos do que os colorimétricos.

Em novos estudos, SEKERKA & LECHNER (1977) avaliaram a resposta do eletrodo Ag_2S , modelo ORION 94-16, para soluções contendo íons sulfeto, cianeto e iodeto. As amostras foram previamente tratadas a fim de que fossem limitadas as interferências redox, e ajustados o pH e a força iônica. Os íons de interesse foram preservados em condições criteriosas para que não houvesse contaminação das amostras. As medidas de cianeto permaneceram úteis abaixo de 10^{-8} M e foram efetuadas sem adição de $\text{Ag}(\text{CN})_2$. A resposta de 115 mv concorda com o valor de 118 mv para uma variação de dez vezes a concentração de cianeto em solução.

CHAKRABARTI *et al.* (1978) compararam os resultados obtidos com eletrodos íon-seletivos com os resultados das metodologias espectrofotométricas utilizadas freqüentemente. Os autores observaram a maior rapidez e seletividade dos eletrodos para a análise de anions, inclusive cianeto, em amostras de águas de rio.

Um outro fator tão relevante quanto a própria técnica de medição do íon cianeto, é o processo analítico pelo qual a

amostra é tratada, a fim de que todas as espécies de cianeto sejam convertidas a íon cianeto (CN^-), para que possa ser medido o teor de cianeto total nas amostras. Essa necessidade de medição do cianeto total advém da possível liberação de CN^-/HCN das soluções efluentes do processo de cianetação, como resultado da decomposição de derivados de cianeto (complexos metálicos e tiocianatos).

1.2 Métodos Disponíveis para Conversão das Espécies Cianeto a Íon Cianeto (CN) - Medição de Cianeto

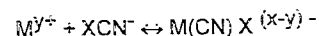
Vários métodos são citados na literatura (BUDSTEEG, 1966; ROBERTS *et al.*, 1971; HARGIS, 1978; INGERSOLL *et al.*, 1981; HUIATT *et al.*, 1983), porém mostram-se inadequados ao objetivo de medição do cianeto total na faixa de ppb. Alguns desses trabalham com complexação dos metais com EDTA para liberação do cianeto. Segundo a Tabela 1, pode-se observar que para íons, tais como ferro (II), níquel (II) presentes em efluentes da cianetação, somente essa adição de EDTA não seria suficiente para liberação do cianeto complexado, pois os complexos de EDTA são menos estáveis que os de cianeto.

Tabela 1 - Estabilidade de alguns complexos metálicos (JORGENSEN, 1979)

Íon Metálico	Constante de Estabilidade (Ke) ou de formação do complexo de:	
	Cianeto	EDTA
Fe^{+2}	$10^{36,0}$	$10^{14,3}$
Cu^{+2}	$10^{27,3}$	$10^{18,8}$
Zn^{+2}	$10^{16,9}$	$10^{16,5}$
Ni^{+2}	$10^{22,0}$	$10^{18,6}$

Observação:

$$K_e = \frac{[\text{M}(\text{CN})_x]^{(x-y)}}{[\text{M}^{y+}][\text{CN}^-]^x}, \text{ considerando-se a equação da reação}$$



Outros agentes complexantes foram estudados tais como TIRON (ácido 4,5 diidroxi-m-benzenodissulfônico) e TEP (tetra-etilenopentamina) utilizados em conjunto devido à afinidade e seletividade que possuem em relação a ferro (III) e mercúrio (II), respectivamente, a pH 4,5 (INGERSOLL *et al.*, 1981). Porém, os custos desses produtos e o conhecimento das constantes de estabilidade dos complexos ($\log k$ do complexo TEP-Hg (II) = 27.7) metálicos desses ligantes, tal como o caso do EDTA, deixaram dúvidas quanto a sua utilidade. Esses dados sugerem que, em verdade, o que há é uma liberação de cianeto da solução destilada devido fortemente ao pH ácido, otimizado pela mudança de ligante.

O uso dessas substâncias não determina, pelos motivos apresentados, a escolha por esse tipo de metodologia para medição de concentração de cianeto total. As observações de RANDS *et al.* (1979; apud HURIATT *et al.*, 1983) inclusive, corroboram essas conclusões ao citar que o mesmo complexante estudado liberou de 60 a 80% do cianeto complexado, que este resultado evidentemente representa um estado de equilíbrio entre o ligante complexado e o cianeto, e que a análise do cianeto liberado não representa a concentração total de cianeto.

IWAMOTO (1973; apud HARGIS, 1978) sugere a acidificação a pH menor ou igual a 2,0 como meio de assegurar a decomposição dos complexos metálicos, corroborando a metodologia da APHA (1985); porém, não há nessas metodologias garantia da percentagem de destruição e absorção do HCN liberado a partir das amostras originais, principalmente na faixa de ppb. O H_2SO_4 diluído foi considerado mais eficiente do que o H_3PO_4 (HARGIS, 1978) para essa acidificação. Entretanto, CLYTERS *et al.* (1976) utilizaram o H_2SO_4 concentrado (36M).

A preocupação com os reagentes adicionados para a liberação de HCN sempre esteve aliada à preocupação com a própria técnica de destilação. SERFASS *et al.* (apud, LUDZACK,

1954) foram considerados os precursores dos métodos de destilação de cianeto com refluxo, utilizando uma corrente de ar para transferir o HCN formado para um tubo de absorção. Por sua vez, LUDZACK (1954) observou, analisando as metodologias existentes até aquela data, que era necessário que fosse tomado muito cuidado para que houvesse completa absorção do HCN da corrente de ar. Isto porque o HCN diluído na corrente de ar não era facilmente recuperado quando a velocidade do ar era muito alta, ou o contato com a soda cáustica inadequado. GOULDEN *et al.* (1972), estudando a determinação de cianeto, verificaram, entretanto, que o método convencional utilizando a destilação a pressão reduzida não determinava cianeto a partir de amostras com menos que 1 mg/l de cianeto, dificultando as análises para verificação dos limites recomendados em águas naturais. Utilizando ácido sulfúrico, cloreto mercúrico e cloreto de magnésio desenvolveram uma aparelhagem capaz de converter o cianeto em HCN gasoso e absorvê-lo na solução de hidróxido de sódio a partir de amostras contendo menos que 100 mg/l de cianeto originalmente, em circuito fechado.

A experiência de CONN (1981) tornou-se, particularmente, interessante por estar fundamentada em determinações de cianeto em efluentes do processo de beneficiamento de ouro, em minas do Canadá. Ele estudou vários procedimentos referidos na bibliografia, encontrando muitos resultados negativos. Assim, promoveu uma revisão de metodologia adequada para determinação de cianeto em baixos teores, na presença de tiocinato. O procedimento analítico utilizado nessas minas passou, dessa forma, a ser uma versão de técnica convencional (APHA, 1985) modificada, utilizando ácido clorídrico e cloreto de hidroxilamina como reagentes.

A diferenciação entre cianeto e tiocianatos é muitas vezes ressaltada (NOTTA, 1975, SOUSA, 1961) por serem os tiocianatos produtos da reação de cianeto com polissulfetos e tiosulfatos, significando uma maior demanda de cianeto do que a necessária para a complexação do ouro, e, também, por determinar diferentes procedimentos para o tratamento dos efluen-

tes de plantas de cianetação. Entretanto, essa distinção metodológica para determinação em separado de tiocianatos não está incluída nos objetivos do presente trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi a otimização de uma metodologia analítica para medição do cianeto total a concentrações ≤ 20 ppb ($0,7 \times 10^{-6}$ M), e teve como objetivos específicos os seguintes itens:

- dar prosseguimento aos estudos realizados por MADDOCK *et al.* (no prelo) e MAGALHÃES (1982) sobre a utilização de eletrodos íon-seletivos em amostras ambientais, avaliando a técnica potenciométrica, utilizando o eletrodo seletivo aos íons cianeto (Modelo 94 - 06-Orion RESEARCH) cedido pelo Convênio CNPq-KFA na faixa limite da linearidade da resposta deste eletrodo, em soluções-padrão de cianeto de sódio padrões ou provenientes da destilação do cianeto total.
- verificar a resposta desse eletrodo em medidas diretas de cianeto livre em soluções correspondentes a efluentes do processo de beneficiamento de minério de ouro por cianetização, inclusive para acompanhamento do grau de degradação dessas soluções.
- otimizar uma das técnicas de destilação, considerada adequada às medições de cianeto total em efluentes da cianetização de minério de ouro, visando a obtenção de um método padrão para essas medições.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Normalização da Nomenclatura das Diferentes Espécies de Cianeto

Não são bem conhecidas as espécies químicas de cianeto que ocorrem nos efluentes de mineração e nas águas receptoras desses efluentes. SCOTT & INGLES (1981) classificaram essas espécies em cinco categorias (Tabela 2), de acordo com a maneira pela qual o íon cianeto está associado ao íon ligante, e com a solubilidade e estabilidade dessas espécies.

Tabela 2 - Classificação das espécies cianeto, segundo SCOTT & INGLES (1981)

Espécies	Exemplos de Espécies Cianeto Presentes nas Soluções de Mineração de Ouro
1. Cianeto Livre	CN^- , HCN
2. Derivados Simples	
2.1. Facilmente Solúveis	NaCN, KCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$
2.2. Relativamente Solúveis	$\text{Zn}(\text{CN})_2$, CuCN, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN
3. Complexos Fracos	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$
4. Complexos Moderadamente Fortes	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
Complexos Fortes	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

Alguns autores agrupam essas espécies de forma diferente da proposta por SCOTT & INGLES, incluindo na categoria cianeto livre o HCN, CN^- e certos complexos metálicos que estão em equilíbrio com o HCN. Entretanto, essa classificação foi

considerada menos recomendada, tendo-se em vista a mistura de vários dos critérios (solubilidade, concentração de íons, pH, constante de dissociação) numa mesma categoria.

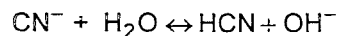
Pelos motivos expostos neste trabalho, foi considerada a classificação de SCOTT & INGLES (1981), porém, designou-se como cianeto total a medição de todas as espécies presentes numa solução, convertidas a íons CN^- após tratamento químico para degradação das espécies, inclusive dos complexos fortes, e como cianeto livre a medição de íons CN^- em equilíbrio com o HCN em solução.

3.2 Medição de Cianetos

3.2.1 Medição de Cianeto Livre

Embora o objetivo principal deste trabalho tenha sido a determinação de cianeto total, considerado o destino dos cianetos no meio ambiente, a medição de cianeto livre foi executada na padronização das soluções de cianeto de sódio, na solução absorvedora do HCN destilado e nos estudos de degradação natural de soluções típicas dos efluentes do processo de cianetização, permitindo uma avaliação da medida potenciométrica direta utilizando o eletrodo seletivo ao íon cianeto nesses casos.

Todas essas medidas foram realizadas a $\text{pH} > 8$, mais precisamente entre $\text{pH} 10$ e 14 , conforme recomendado pela ORION RESEARCH (1983). Isto significa que predominantemente estava sendo medido o íon cianeto, observando-se o equilíbrio abaixo:



Este equilíbrio é fortemente dependente do pH. O pH determinado a 25°C por ANG (1959), IZATT *et al.* (1962) e BRODERIUS (1981) foi, respectivamente, igual a $9,216$, $9,21 \pm 0,01$ e $9,232$.

A relação entre as espécies, iônicas e molecular, em função do pH, está representada no diagrama da Figura 1.

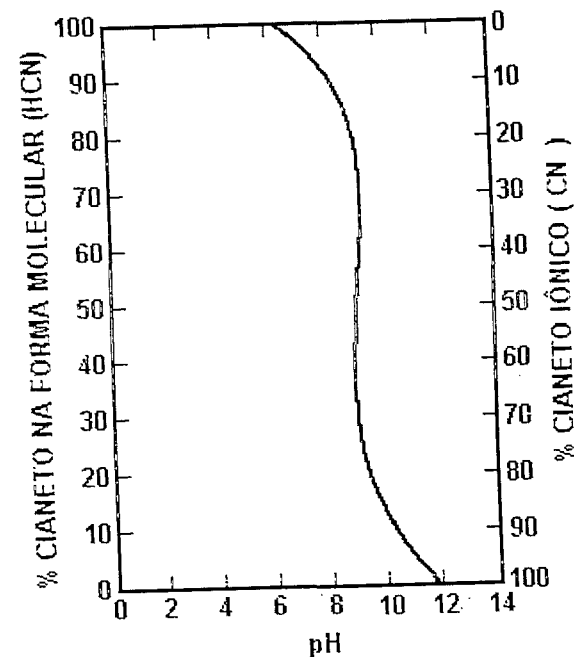


Figura 1 - Efeito do pH sobre a dissociação do HCN, 25°C adaptado de Kunz (1978)

A diferenciação analítica entre a forma iônica e molecular pode ter aplicação em medidas de toxidez de soluções de cianeto. Várias metodologias têm sido desenvolvidas com esse objetivo (KRUSE & THIBAUT, 1973, BRODERIUS, 1981), porém este aspecto não foi detalhado neste trabalho.

A escolha da metodologia analítica foi feita considerando-se vários critérios. Entre eles cita-se: a sensibilidade dos métodos, interferências causadas por agentes presentes em efluentes de cianetação de minério de ouro, toxidez dos reagentes analíticos, rapidez de análise e disponibilidade comercial do material necessário à análise.

Sendo assim, e de acordo com o objetivo específico de dar continuidade aos trabalhos desenvolvidos por MADDOCK *et al.* (no prelo) e MAGALHÃES (1982) sobre a utilização de eletrodos íon-seletivos (EIS) em amostras ambientais, foi testada a medida potenciométrica utilizando o eletrodo seletivo aos íons cianeto, modelo 94 - 06 da ORION RESEARCH Inc. O eletrodo de referência utilizado foi o tipo Ag/AgCl, de fabricação nacional e o potenciômetro marca DIGMED, modelo DMPH-3, com precisão de mais ou menos 0,1 mv para a faixa de $\pm 1999,9$ mv.

A determinação direta de cianeto utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto já tinha sido considerada essencialmente importante para a determinação do íon em efluentes industriais (PUNGOR *et al.*, 1975), e tinha se mostrado consideravelmente sensível medindo cianeto em soluções contendo 2 ppb CN⁻ (SEKERKA & LECHNER, 1976), embora alguns autores tenham obtido resultados mais exatos utilizando o eletrodo seletivo ao íon prata e o método de adição-padrão em presença de solução-indicadora de Ag(CN)₂⁻ para concentrações na faixa de 250 a 0,01 ppm CN⁻ (CLYSTERS *et al.*, 1976).

O eletrodo seletivo utilizado do tipo Ag₂S/AgI desenvolve um potencial proporcional ao logaritmo da atividade do cianeto livre, seguindo a equação de NERNST para o eletrodo (TÓTH &

PUNGOR, 1970), que fica reduzida à equação abaixo, supondo-se que há em solução somente íons cianeto.

$$E = E_0 + 0,059 \log(1/2) a_{\text{CN}^-} + K_{\text{X,CN}^-} a_{\text{CN}^-}^2. \text{ Mais simplificada-} \\ \text{mente,}$$

$$E = E_0 - S \log(A) \text{ (Orion Research Inc. 1983) onde:}$$

E = potencial medido para o eletrodo;

E₀ = potencial padrão do eletrodo;

S = inclinação da reta gerada pela resposta do eletrodo a várias atividades de íons cianeto em solução (fator da equação de NERNST para o eletrodo), a uma determinada temperatura, e

A = atividade dos íons cianeto em solução. Estritamente, as atividades devem ser usadas preferencialmente às concentrações, mas desde que a força iônica da amostra não mude apreciavelmente durante o curso de uma determinação, é permitido que se utilizem as concentrações.

Conforme anteriormente citado, a faixa de pH de operação do eletrodo (ORION RESEARCH INC, 1983) é de 10 a 14, embora SEKERKA & LECHNER (1976) tenham mencionado como pH ideal de operação 11,2. A faixa de pH de operação é recomendada essencialmente devido ao fato do eletrodo de haleto de prata medir somente as atividades de íons cianeto (CN⁻) em solução.

Vários autores que avaliaram o eletrodo de haleto de prata verificaram algumas interferências aniônicas. Dentre estas interferências, a única que pode apresentar problemas no caso de efluentes de mineração de ouro é causada por íons sulfetos. A presença de íons sulfeto na solução lixiviadora de cianeto é tida como prejudicial à extração de ouro devido à diminuição do poder de complexação do cianeto pelo ouro (HUIATT *et al.*, 1983)

e pode inclusive acarretar a inclusão da ustulação no processo de beneficiamento do minério de ouro. Logo, a existência de íons sulfeto (S^{2-}) não é esperada na solução lixiviadora de cianeto; entretanto, foi feita uma avaliação preliminar da interferência causada por íons sulfeto através de amostragem diferenciada de uma solução de reciclo de uma mineração de ouro em Araci, Ba, utilizando-se adição de $PbCO_3$ para eliminar os possíveis íons sulfeto, presentes em solução, e a amostragem direta da solução.

A dependência da resposta do eletrodo de Ag_2S/Ag I à temperatura foi medida por FLEET & VON STORP (1971) na faixa de 25 - 50°C numa solução de 10^{-3} M de cianeto, utilizando o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência, mantido em temperatura constante. Foi observada uma dependência linear com um gradiente de 1,6 mV/°C.

A volumetria (APHA, 1985) foi empregada como método de padronização de solução-estoque de cianeto. A volumetria e a potenciometria direta utilizando o eletrodo seletivo ao íon cianeto foram comparadas tal qual tinham realizado PUNGOR & TÖTH (1970). Estes autores diluíram as amostras de concentração superior a 10^{-3} - 10^{-2} M.

É interessante ressaltar-se que eletrodos de haleto de prata não devem ser utilizados em solução de concentração superior a 10^{-2} M, devido ao fato de estarem sujeitos a processos de envelhecimento através do mecanismo de operação que envolve a dissolução do haleto de prata, no caso Ag I.

O procedimento analítico de utilização do eletrodo ionoseletivo incluiu a técnica de adição de padrão e da interpolação em curva de calibração. A opção entre estas duas técnicas é determinada pelos limites de aplicação das mesmas. Neste caso, quando houve volume limitado e/ou necessitou-se continuar por horas ou dias o acompanhamento das concentrações de cianeto numa mesma amostra, utilizou-se a curva de calibração. Por outro lado, quando não havia íons metálicos pre-

sentes em solução, nem problema de descarte de amostra analisada, e um pequeno número de amostras, utilizou-se a técnica de adição-padrão. Comparações entre estas duas técnicas foram realizadas para medição de cianeto livre.

O método de adição-padrão não pode ser utilizado na presença de íons metálicos, devido ao problema ressaltado por TÖTH & PUNGOR (1970) de que somente os complexos de cianeto de cádmio e zinco possuem constantes de estabilidade menores do que o $Ag(CN)_2^-$ dentre os complexos de cianeto de níquel, mercúrio, cobre, cádmio e zinco estudados. Isto significa que somente o cianeto ligado a cádmio e zinco pode participar da reação de troca iônica na membrana do eletrodo analogamente ao íon cianeto (CN^-): o cianeto ligado aos demais íons metálicos, não. Além disto, RISEMAN (1972) observou que os íons Cd^{+2} e Zn^{+2} formam preferencialmente hidróxidos em soluções de cianeto contendo 0,1 moles OH^-/l , permitindo que o íon cianeto seja detectado pelo eletrodo.

Em presença de um grande excesso do agente complexante (50 a 100 vezes a concentração de íons cianeto), a técnica de adição-padrão pode ser utilizada (ORION RESEARCH, 1983). Como neste trabalho as concentrações de íons metálicos não estavam presentes em grande excesso, optou-se por não utilizar a técnica de adição-padrão na presença de íons metálicos.

A titulação potenciométrica foi observada como o método potenciométrico mais sensível para determinação de cianeto (RISEMAN, 1972; CLYSTERS *et al.*, 1976) quando utilizado o eletrodo de Ag/Ag_2S . Entretanto, o eletrodo de haleto de prata não foi mostrado como um bom sensor quando comparado ao primeiro, devido à pequena variação de potencial (mV) nas vizinhanças do ponto de equilíbrio da titulação. Este fato, aliado à procura de um método que pudesse posteriormente ser utilizado até mesmo em monitoramento contínuo, desestimulou a avaliação da titulação potenciométrica para medidas de cianeto em concentrações menores ou iguais a 20 ppb ($0,77 \times 10^{-6}$ M).

a) Técnica de adição-padrão

A determinação utilizando a técnica de adição-padrão necessita de conhecimento prévio e aproximado das concentrações de cianeto nas amostras. Tendo-se este conhecimento, foram preparadas soluções-padrões cerca de dez vezes mais concentradas que as amostras, a partir da diluição da solução-estoque de 10^{-2} M.

Os eletrodos (seletivo e de referência) eram mergulhados em 100 ml de amostra e adicionava-se 1 ml de NaOH, 10 M. A adição de 1 ml de NaOH, 10 M, a 100 ml de amostra ou solução-padrão é aconselhada para ajuste do pH da solução na faixa de operação do eletrodo e manutenção da força iônica em um nível constante (ORION RESEARCH, 1982, 1983). A leitura do potencial, em mV, era feita após cerca de 10 minutos, quando o potencial se tornava mais constante. Então, adicionava-se com pipeta volumétrica 10 ml de solução-padrão. Agitava-se, e após mais 10 minutos era feita a leitura do novo potencial.

A partir da equação $C_o = Q C_s$. (onde C_s é a concentração da solução-padrão adicionada e Q uma razão das concentrações), calculava-se a concentração original da amostra (C_o).

A razão das concentrações, Q , é calculada a partir da seguinte equação:

$$Q = \frac{p}{(1+p)10^{\Delta E/S - 1}}$$

onde p é a razão entre o volume da solução-padrão adicionado (V_s) e o volume inicial de amostra (V_o), Δ é a diferença (em mV) entre o potencial antes e após a adição da solução-padrão, e S a constante que relaciona o potencial ao logaritmo da concentração do íon cianeto.

Essas equações representam uma simplificação da equação de NERNST calculada para a diferença de potencial medida pelo eletrodo antes e após a adição, considerando-se não-desprezível o volume da solução-padrão adicionado (ORION RESEARCH, 1983). Isto é, considerando-se a equação (1) representativa do potencial medido inicialmente e a equação (2) representativa do potencial medido após a adição de solução-padrão.

$$E_1 = K \pm S \log C_o \quad [1]$$

$$E_2 = K \pm S \log \left(\frac{C_o V_o + C_s V_s}{V_o + V_s} \right) \quad [2]$$

b) Técnica da curva de calibração

A determinação direta de cianeto com ajuda de uma curva de calibração foi efetuada imergindo-se o eletrodo seletivo e o de referência numa solução contendo 1 ml de NaOH, 10 M, para cada 100 ml de água destilada. Adicionou-se a esta solução alíquotas de solução-padrão de concentração apropriada à construção de uma curva compreendendo a faixa de concentração das amostras, e, após cada uma das adições, leu-se o potencial (mV). A milivoltagem lida para as amostras desconhecidas, com força iônica e pH iguais ao da solução onde foram adicionados os padrões, era convertida para cálculo da concentração das amostras, através da curva de calibração obtida.

MADDOCK (1985) desenvolveu um programa para micro-computador, para cálculo das curvas de calibração para de 10^{-3} M - 10^{-8} M (CN^-). Em princípio foram utilizados sete pontos para a construção da curva, porém foi observado que, conhecendo-se previamente a faixa de concentração da amostra e dentro da faixa linear da resposta do eletrodo, pode-se trabalhar com um número menor de pontos, agilizando-se a velocidade da análise.

O tempo de leitura para medidas compreendidas entre as concentrações extremas de 10^{-4} - 10^{-8} M CN^- foi de 10 minutos para cada amostra ou adição-padrão, enquanto que na faixa de 10^{-4} - 10^{-3} M (CN^-) esse tempo diminuiu para 5 minutos.

Todas as medidas de eletrodo foram realizadas adicionando-se 1 ml de NaOH 10 M para 100 ml de amostra e/ou padrão, para ajuste de pH à faixa de operação do eletrodo e manutenção da força iônica em um nível constante. (ORION RESARCH, 1982, 1983)

3.2.2 Medição de Cianeto Total

Tendo em vista os problemas que podem advir da liberação de CN/HCN de soluções efluentes dos processos de cianetação, como resultado da decomposição de derivados de cianeto (complexos metálicos e tiocianatos), decidiu-se avaliar a metodologia para determinação de cianeto total.

Analisando os métodos referendados na bibliografia, e considerando as opiniões daqueles que promoveram revisões das metodologias (HARGIS, 1978, CONN, 1981, HUIATT *et al.*, 1983), optou-se primeiramente pelo uso da destilação utilizando os reagentes de CONN (1981), uma mistura de HCl e hidroxilamina, e uma aparelhagem (Figura 2) semelhante à de GOUDEN *et al.* (1972).

Os reagentes de CONN (1981) inicialmente pareciam ser os mais adequados aos objetivos deste trabalho devido ao fato de terem sido desenvolvidos especialmente para efluentes da cianetação de minério de ouro, não adicionarem substância sulfurosa à amostra, não terem caráter oxidante e por não atuarem drasticamente sobre a amostra, permitindo uma evolução gradual do HCN, otimizando a absorção em solução de NaOH (0,1 N). LUDZACK (1954) já se referia aos problemas de absorção do HCN como sendo os mais críticos para o bom rendimento da destilação. Tendo-se em vista este aspecto, o método de

GOUDEN *et al.* (1972) em circuito fechado, permitindo o reaproveitamento do HCN não absorvido inicialmente, pareceu ser mais adequado do que as metodologias utilizando simplesmente pressão reduzida (APHA, (1985) ou corrente de nitrogênio. (CLYSTERS *et al.*, 1976)

Os resultados iniciais, em termos de percentagem de recuperação do cianeto contido na amostra de uma solução-padrão de NaCN, foram baixos, tornando-se necessárias várias modificações no decorrer do trabalho experimental. Essas modificações são apresentadas junto aos resultados, desde que foram efetuadas como consequência imediata destes.

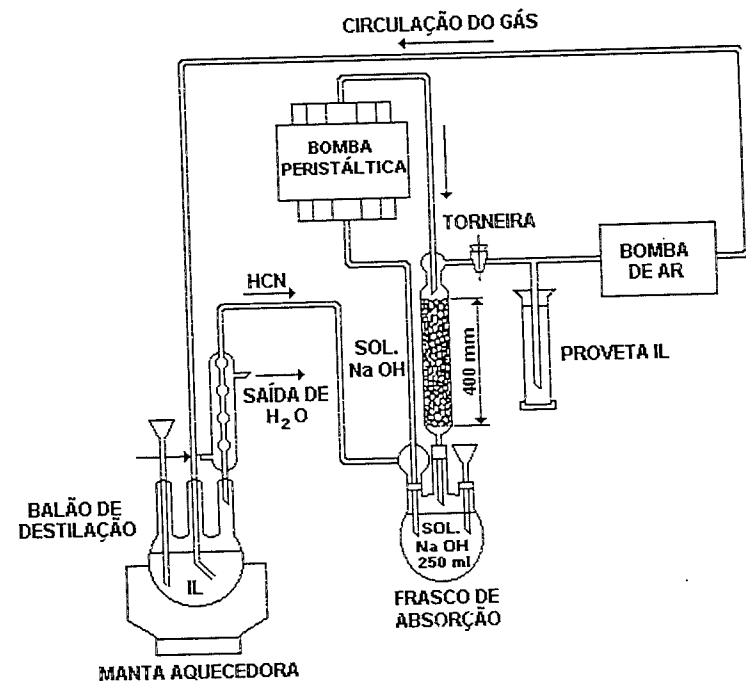
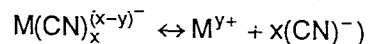


Figura 2 - Aparelhagem inicialmente utilizada para destilação do HCN

3.3 Preservação e Preparação das Soluções de Cianeto - Padrões e Amostras

Os métodos usados de preservação (APHA, 1985) incluem a adição de acetato de zinco e hidróxido de sódio a pH 11.

CHAKRABARTI *et al.* (1978), estudando a preservação de espécies aniônicas, entre elas o cianeto adicionado às águas do Rio Rideau (Ottawa, Canadá), observou que as perdas nas concentrações de cianeto em amostras não preservadas provavelmente ocorrem pela conversão bacteriana de cianeto a CO_2 e NH_3 , OCN ou SCN , além da complexação com íons metálicos. Esta complexação com íons metálicos deve ter representado um problema nas medições desse autor, devido ao fato dele estar trabalhando com medições de cianeto livre por potenciometria, utilizando eletrodo íon-seletivo, em amostras nas quais o íon cianeto não estava presente anteriormente à adição do sal. Isto é, não havia em solução, originalmente, um equilíbrio do tipo abaixo:



onde $\text{M}(\text{CN})_x^{(x-y)-}$ representa o íon complexo do metal M. Desta forma, a toda adição de CN^- feita, houve formação de complexo metálico correspondente, gerando um consumo de CN^- livre. Todavia, os resultados obtidos sobre diferentes metodologias de preservação após a adição de NaCN são significativas. Dentre esses resultados, destacam-se as metodologias de preservação, que proporcionam nenhuma perda em 30 dias. São estas: refrigeração a 4°C, ou adição de NaOH para obtenção de pH 11, ou adição de CHCl_3 (7,0 ml/l), ou adição de acetato de zinco (aproximadamente 1g/l).

No presente estudo de medição de cianeto em efluentes do processo de cianetação de minério de ouro, a preservação em pH básico já é feita naturalmente, pelas condições de operação da planta da cianetação. Além desse fato, que direcionou a

preparação de todas as soluções-padrões em pH básico, as amostras de uma planta de cianetação em Araci, Ba, foram congeladas, logo após a amostragem, para melhor prevenção das perdas de cianeto durante o transporte e estocagem dessas amostras.

CONN (1981) relaciona outros problemas de amostragem, como limpidez e abrigo da luz solar para que não haja decomposição de complexos de ferrocianeto. No presente trabalho, mesmo as medidas de cianeto livre não sofreram interferência pela turbidez da solução devido à escolha da técnica potenciométrica, e a possível decomposição dos ferrocianetos somente provoca antecipação do processo analítico para medição de cianeto total.

Freqüentemente, amostras de efluentes de cianetação e de águas receptoras desses efluentes podem conter íons sulfetos, devido à própria gênese dos minerais associados a ouro (pirita, arsenopirita, pirrotita). Esses íons podem ser removidos da solução por precipitação com PbCO_3 (CONN, 1981), antes da correção do pH a básico, para preservação das concentrações originais de íons cianetos. Essa adição de PbCO_3 foi feita nas amostras de uma planta de cianetação em Araci, Ba, porém, as amostras já possuíam carácter básico ao serem amostradas.

Soluções-estoque, aproximadamente 10^{-2} a 10^{-3} M de cianeto, foram preparadas a partir de NaCN (PA) e padronizadas por AgNO_3 , em geral, 0,0192 N utilizando p-dimetilaminobenzilideno rodamina como indicador (RYAN & CULSHAW, 1944). Por sua vez, a solução de AgNO_3 foi padronizada por NaCl, 0,0141N, utilizando cromato de potássio como indicador. (APHA, 1985)

As demais soluções de cianeto de sódio foram obtidas por diluição volumétrica da solução-estoque. Algumas das soluções de cianeto de sódio mais diluídas foram padronizadas da mesma forma que a solução-estoque, observando-se o limite de detecção do método volumétrico.

A dificuldade de padronização de solução de complexos metálicos preparados no laboratório limitou os trabalhos à utilização de soluções do único complexo disponível comercialmente, $K_4[Fe(CN)_6](PA)$. Este complexo é o mais estável dos possíveis de ocorrerem em efluentes de cianetação do processo de beneficiamento de ouro, devido à geoquímica dos depósitos minerais de ouro no Brasil, isto é, não há cobalto nem mercúrio nesses depósitos. Logo, a utilização de uma solução-padrão desse complexo, para avaliação da metodologia de análise para determinação de cianeto total, está indicando a metodologia mais adequada para a degradação de todos os demais complexos metálicos de cianeto. A ressalva que pode ser feita quanto a esse procedimento é a utilização de luz UV para dissociação dos complexos. Isto se deve ao fato de que somente os complexos de Fe e Co são sensíveis ao UV (ASPERGER & ZAGREB, 1985, MAC DIARMID & HALL, 1954, ASPERGER & PAVLOVIC, 1955, ASPERGER *et al.*, 1960, MOGGI *et al.*, 1966). Porém, este efeito de dissociação dos complexos por luz UV não foi utilizado na medição de cianeto total.

As amostras de Araci, Ba correspondem à solução de resíduo do processo de beneficiamento de minério de ouro em pilhas. Elas foram coletadas para avaliação do teor de metais e de cianetos nesta solução.

3.4 Medição do Coeficiente de Degradação Natural de Soluções de Cianeto - Estudos Através do Uso do Eletrodo Íon-Seletivo a Cianeto

Com objetivo específico de se avaliar a resposta do eletrodo seletivo ao íon cianeto (modelo ORION 94-06) para medidas potenciométricas diretas de cianeto, em soluções consideradas representativas de efluentes do processo de beneficiamento de minério de ouro por cianetação, acompanhou-se a degradação natural das concentrações em soluções de $K_4 Fe(CN)_6$. Este objetivo surgiu da observação de que, nos estudos realizados por SIMOVIC *et al.* (1984) sobre a degradação natural de solu-

ções de cianeto, foram utilizadas técnicas menos sensíveis que a potenciometria direta através do uso de eletrodo seletivo ao íon cianeto. Essa menor sensibilidade das técnicas empregadas poderia estar sendo responsável por uma certa constância das concentrações de cianeto, abaixo de 25 ppm, ao longo dos dias analisados, fato que pode ser avaliado, também, através do uso da potenciometria.

A degradação natural é o processo mais tradicionalmente empregado para tratamento de soluções efluentes da cianetação de minério de ouro, sendo, inclusive, o processo utilizado originalmente nas plantas de cianetação do País. Este processo pode ser mais ou menos satisfatório, dependendo das características físico-químicas do efluente e das condições climatológicas da região onde situa-se a planta de cianetação.

São vários os mecanismos de remoção responsáveis pela degradação natural de soluções de cianeto. Os principais são a volatilização, a biodegradação, a oxidação, a absorção, a precipitação e a fotodecomposição pela luz solar (SCOTT & INGLES, 1981). Estes mecanismos são controlados principalmente pelas variáveis temperatura, irradiação UV e aeração. (SIMOVIC *et al.*, 1984)

No Brasil não há estudos sobre os mecanismos de degradação natural das concentrações de cianeto em efluentes do processo de beneficiamento do minério aurífero, apesar de estarem sendo estudados outros processos de tratamento de efluentes, tais como a cloração alcalina e o uso de colunas de troca iônica para recuperação do cianeto.

Para avaliação da potenciometria direta como técnica de acompanhamento da degradação natural de uma solução, representativa do efluente do processo de cianetação, determinou-se a concentração do cianeto livre em uma série de amostras de soluções de $[Fe(CN)_6]^{-4}$, ao longo de alguns dias. Essas amostras correspondiam a diferentes diluições de uma mesma solução de concentração conhecida em cianeto livre, determi-

nada no início do experimento. Essas soluções em várias concentrações (10^{-3} a 10^{-6} em CN^-) foram colocadas em *becher* de 100 ml, em pH 14, medido com papel indicador (pH-FIX).

Numa outra série de experimento, os *bechers* foram mantidos fechados com película termoplástica, moldável, à prova de água (Parafilm M., American Can Co.) por alguns dias, com e sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a fim de se avaliar a interferência de substâncias sulfurosas nas medidas de cianeto e de impedir a oxidação do cianato a cianeto (OCN^-). Os experimentos foram realizados na capela do laboratório ao abrigo da luz solar. Para observação dos efeitos da irradiação UV sobre as soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ usou-se uma lâmpada de UV que emitia radiação em dois determinados comprimentos de onda (254 nm e 366 nm). A concentração, em cianeto livre, de uma determinada solução foi avaliada antes e após 20 minutos de irradiação. Após o término da irradiação, esperou-se por dois intervalos consecutivos de 10 minutos, ao final dos quais tornou-se a medir a concentração da solução.

Foram estabelecidos os coeficientes de degradação das concentrações de íon cianeto livre, admitindo-se uma reação de primeira ordem:

$$C = C^0 e^{-kt}, \text{ onde}$$

C é a concentração de CN^- no tempo t em moles/l;

C^0 é a concentração de CN^- no tempo em moles/l;

k o coeficiente de degradação no tempo t (hora^{-1}) e

t , o tempo, em horas.

Estes coeficientes obtidos foram avaliados em relação aos obtidos por SCHIMIDT *et al.* (1981).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados da Volumetria Utilizando p-dimetilaminobenzilideno Rodamina

O desvio padrão de um determinado método analítico é estimado pela relação :

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum \bar{X}^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\sum \bar{X} - X_i)^2} \quad [3]$$

É provado matematicamente que esta estimativa do desvio padrão é a mais eficiente de todas as estimativas imparciais. A expressão $(n-1)$ representa o número de graus de liberdade de um determinado número de resultados independentes. (ECKSHLAGER, 1972)

Sendo assim, calculou-se a estimativa do desvio padrão da volumetria na faixa de 10^{-3} M (26 ppm) de uma solução de NaCN, preservada em pH básico. Para as vinte determinações em paralelo ($n=20$) foi encontrado o valor médio de $0,95 \times 10^{-4}$ M (\bar{X}) e o valor estimado para o desvio padrão (S) foi de $0,09 \times 10^{-3}$ M (1%).

Segundo MINKKINEM (1986) a estimativa de erros randômicos (precisão) em materiais de referência tende a ser otimista. Provavelmente, deve-se a este fato o baixo valor encontrado para a estimativa do desvio padrão da volumetria.

Determinações de íons CN^- , em pH básico abaixo de 10^{-3} M, apresentaram dificuldades na visualização do Ponto Final (PF) de titulação. A solução indicadora possui, antes da formação do complexo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, coloração amarela pálida que muda para coloração salmão na presença de excesso de íons Ag^+ . Ou

seja, a coloração intermediária que indica o PF de titulação é a primeira coloração rósea entre a amarela e o salmão, portanto, difícil de ser visualizada em soluções muito diluídas.

Na tentativa de intensificação da coloração intermediária do indicador, foi aumentado o volume de amostra e a dificuldade de visualização se agravou, enquanto que o aumento de volume da solução do indicador (> 0,5 ml) proporcionou somente melhoria na visualização do PF de titulação para volumes maiores que 1,0 ml. Entretanto, esses aumentos acarretaram gastos de até 0,2 ml do titulante para o branco, que foram significativamente maiores do que os normalmente encontrados (de 0,00 a 0,05 ml). Logo, o aumento de volume da solução do indicador não é uma boa estratégia.

Outra tentativa que foi cogitada, de aumento da concentração da solução indicadora, também não se mostrou adequada. A coloração amarela tornou-se mais persistente e a mudança de coloração mais brusca. Assim, observou-se o limite inferior de detecção da volumetria em torno de 10^{-3} M em CN^- , em solução-padrão.

4.2 Resultados da Potenciometria Utilizando Eletrodo Seletivo ao Íon Cianeto

4.2.1 Uso de curva de calibração

A necessidade de se utilizar constantemente a potenciometria direta, através do uso de curvas de calibração, nas medidas de cianeto livre, permitiu a observação de que as curvas podem ser construídas a partir de um número menor de pontos do que o aconselhado, (ORION RESEARCH, 1983)

A Tabela 3 apresenta a precisão dessas medidas, isto é, a estimativa do desvio padrão entre duas determinações efetuadas em paralelo. A primeira, realizada através do uso de curva

de calibração construída com sete pontos, e a segunda com menor número de pontos. A estimativa do desvio padrão para um pequeno número de determinações em paralelo é dada pela substituição da equação (3) pela equação

$$SR = K_n \cdot R \quad [4]$$

Tabela 3 - Precisão das medidas potenciométricas efetuadas através do uso de curva de calibração construída com número variável de pontos

Amostra	[CN ⁻] Através do uso de curva construída com 7 pontos	[CN ⁻] Através do uso de curva construída com menor n ^o de pontos	Estimativa do desvio padrão
1	$7,45 \times 10^{-6}$ M	$7,19 \times 10^{-6}$ M (3)	$0,23 \times 10^{-6}$
2	$1,56 \times 10^{-6}$ M	$1,47 \times 10^{-6}$ M (3)	$0,07 \times 10^{-6}$
3	$1,46 \times 10^{-6}$ M	$1,44 \times 10^{-6}$ M (4)	$0,02 \times 10^{-6}$
4	$1,38 \times 10^{-6}$ M	$1,36 \times 10^{-6}$ M (4)	$0,02 \times 10^{-6}$
5	$1,09 \times 10^{-6}$ M	$1,08 \times 10^{-6}$ M (5)	$0,01 \times 10^{-6}$

Observações:

- 1) () N^o de pontos através dos quais foi construída a curva de calibração.
- 2) A estimativa do desvio padrão para um pequeno número de determinações foi efetuada segundo ECKSCHLAGER (1972).

Na equação (4) SR é uma constante da estimativa parcial do desvio padrão, K_n uma constante dada para diferentes valores de n (Tabela 4) e R é a faixa de concentração analisada. Esta faixa é representada pela diferença entre o maior e o menor valor obtido nas determinações em paralelo, correspondentes respectivamente aos valores obtidos utilizando-se uma curva de calibração construída com menor número de pontos (três, quatro e cinco pontos).

Avaliando-se os resultado da Tabela 3, observa-se que a medida efetuada através do uso de curva de calibração, construída com menor número de pontos, apresenta um erro sistemático, isto é, o valor obtido dessa forma é sempre menor do

que o valor obtido pelo de curva de calibração construída com sete pontos. Porém, comparando-se os resultados obtidos com curva de calibração construída com sete e com quatro ou cinco pontos, observa-se que a precisão, isto é, a estimativa do desvio padrão entre as duas medidas é inferior a 2%, que é a precisão estabelecida para a potenciometria utilizando eletrodo seletivo aos íons cianeto (ORION RESEARCH, 1983). Logo, o erro da medida potenciométrica através do uso de calibração construída com quatro ou cinco pontos, apesar de sistemático, é menor do que o estabelecido pelos fabricantes do eletrodo seletivo ao íon cianeto. (ORION RESEARCH, 1983)

Tabela 4 - Valores do coeficiente Kn para a estimativa do desvio padrão a partir da diferença entre o maior e o menor valor obtido em "n" determinações em paralelo (ECKSCHLAGER, 1972).

n	Kn	Eficiência
2	0,8862	1,00
3	0,5908	0,99
4	0,4857	0,98
5	0,4299	0,96
6	0,3946	0,93
7	0,3698	0,91
8	0,3512	0,89
9	0,3367	0,87
10	0,3249	0,85

Observação: A eficiência desta estimativa é dada em relação ao uso da equação [4] em substituição a equação [3].

4.2.2 Uso da técnica de adição-padrão

A técnica de adição-padrão é recomendada para verificação dos resultados obtidos pelo uso da calibração (ORION RESEARCH, 1983). A técnica de adição-padrão elimina os erros sistemáticos de análise, a partir da adição da solução-

padrão (CARDONE, 1983) e, por isso, pode-se considerar o resultado gerado por esta técnica como mais acurado.

A comparação entre duas técnicas foi realizada através do uso do teste t (Tabela 5) de STUDENT (1908, apud ECKSCHLAGER, 1972), considerando-se \bar{x}_a e \bar{x}_b as médias aritméticas das determinações efetuadas pela técnica de adição-padrão e pelo uso de curva de calibração, respectivamente. Sa e Sb a estimativa dos desvios padrões dos métodos, $\gamma = n - 1$, isto é, o grau de liberdade igual ao número de determinações menos um é:

$$t = \frac{\bar{X}_a - \bar{X}_b}{\sqrt{\frac{S_a^2 + S_b^2}{n - 1}}}$$

Através da apreciação desses resultados, observa-se que a determinação de cianeto livre através do uso de curva de calibração apresenta diferença estatisticamente insignificante da determinação através da técnica de adição-padrão, com confiabilidade entre 90 a 95%.

Foi observado durante essa comparação a dificuldade que existe para efetuar-se a medida utilizando eletrodo íon-seletivo quando não se trabalha com uma série crescente na concentração das soluções. Inclusive, neste caso, os desvios padrões foram bem mais elevados do que os normalmente encontrados.

Provavelmente, o fato dos pares iônicos, sítio-contra íon, nos eletrodos de membrana sólida, segundo MOREIRA (1977), serem imóveis e fazerem com que os íons possuidores de grande afinidade pelos sítios ativos possuam baixa mobilidade, provoque dificuldades na descontaminação da membrana, apesar de lavada várias vezes com jatos de água destilada.

SEKERKA & LECHNER (1976) recomendaram que o eletrodo utilizado para baixas medidas de cianeto não seja utilizado em soluções contendo cianeto (CN^-) em concentração superior a 10^{-5} M. Além disto, recomendam, diferentemente da ORION RESEARCH (1982), de que o eletrodo seja estocado mergulhado em solução-tampão de fosfato (pH = 11,5) devido a esses problemas de descontaminação da membrana sólida.

Tabela 5 - Diferenciação na determinação de cianeto livre entre a medida realizada pelo uso de curva de calibração e pela técnica de adição - padrão

Amostra	Concentração de Cianeto Livre				
	Técnica de Adição - Padrão	Técnica Utilizando Curva de Calibração	T	γ	(1- α)
I	$\bar{X}_a = 2,21 \times 10^{-4}$ M $S_a = 0,17 \times 10^{-4}$	$\bar{X}_b = 1,94 \times 10^{-4}$ M $S_b = 0,15 \times 10^{-4}$	3,43	2	< 0,95
II	$\bar{X} = 3,04 \times 10^{-5}$ M	$\bar{X}_b = 1,77 \times 10^{-5}$ M $S_b = 0,91 \times 10^{-5}$	7,06	1	< 0,95

Observação:

Esta diferenciação foi realizada através do uso do teste t de STUDENT (apud ECKSCHLAGER, 1972), onde considera-se o coeficiente de confiabilidade (1 - α) > 0,99 estatisticamente altamente significativa, (1 - α) = 0,99 a 0,95 significativa e (1 - α) = < 0,95 insignificante.

Melhores resultados foram obtidos no decorrer deste trabalho quando entre as determinações deixava-se o eletrodo mergulhado numa solução 1 ml de ISA em 100 ml de água destilada, por cerca de 15 minutos. Porém, para comparação entre os dois métodos, necessitou-se trabalhar com uma maior rapidez analítica para que não houvesse mudança de temperatura ambiente, e determinação das concentrações das soluções-padrões no mesmo dia das medições.

4.3 Comparação entre os Resultados da Potenciometria Direta, Utilizando Eletrodo Íon-Seletivo, e os da Volumetria

A Tabela 6 apresenta os resultados da comparação entre a potenciometria utilizando eletrodo íon-seletivo e a volumetria.

Tabela 6 - Comparação entre a potenciometria direta utilizando eletrodo íon-seletivo e a volumetria, através do teste t de STUDENT (apud ECKSCHLAGER, 1972).

Amostras	Resultados da Volumetria	No Deter. em Paralelo	Desvio-padrão	Potenciom. Direta	Valor de t	Coef. de Confiab. (1- α)
A	$X_a = 2,55 \times 10^{-4}$ M	3	$0,84 \times 10^{-4}$ M	$1,41 \times 10^{-4}$ M	2,35	< 0,95
B	$X_b = 2,12 \times 10^{-4}$ M	3	$0,23 \times 10^{-4}$ M	$1,62 \times 10^{-4}$ M	3,77	< 0,95
C	$X_c = 1,63 \times 10^{-3}$ M	3	$0,02 \times 10^{-3}$ M	$1,79 \times 10^{-3}$ M	13,86	> 0,99
D	$X_d = 0,91 \times 10^{-3}$ M	3	$0,01 \times 10^{-3}$ M	$1,10 \times 10^{-3}$ M	32,91	> 0,99
E	$X_e = 1,68 \times 10^{-3}$ M	2	$0,01 \times 10^{-3}$ M	$1,31 \times 10^{-3}$ M	52,33	> 0,99
F	$X_f = 1,61 \times 10^{-3}$ M	2	$0,02 \times 10^{-3}$ M	$1,28 \times 10^{-3}$ M	23,33	> 0,99

Observação:

$t = (\mu - x) / s \bar{x}$, onde μ é o valor determinado através da potenciometria direta, \bar{X} a média de n determinações volumétricas em paralelo e $s \bar{x}$ o desvio padrão da média calculado através da relação $s / (n)^{1/2}$ (s calculado através da equação [3]). A diferenciação foi considerada estatisticamente altamente significativa quando (1 - α) > 0,99, significativa quando (1 - α) = 0,99 a 0,95 e insignificante quando (1 - α) < 0,95.

Esta comparação foi efetuada a fim de se verificar a similaridade entre os dois métodos na faixa limite inferior da volumetria que representa o limite superior da potenciometria. PUNGOR & TÖTH (1970) realizaram essa mesma comparação. Porém, devido ao fato de que a membrana do eletrodo pode passar a ser atacada nessa faixa, diluíram as amostras.

Essa comparação foi também realizada através do teste t de STUDENT (1908, apud ECKSCHLAGER, 1972) para a comparação entre a média de determinações em paralelo e o valor

esperado. Considerou-se o resultado obtido pelo método potenciométrico como o esperado, já que a técnica de adição-padrão e a utilização da curva de calibração mostraram-se estatisticamente indiferentes. E, para cada um dos três valores lidos de titulante gasto na volumetria, calculou-se a concentração em moles de cianeto (CN^-) por litro e, subseqüentemente, a média aritmética e o desvio padrão estimado (S), equação [3].

Observa-se através da análise desses dados que, na faixa 10^{-4} M, a volumetria e a potenciometria estatisticamente não apresentam diferenças significativas. Porém, o desvio padrão da volumetria nessa faixa está fora do considerado aceitável (mais ou menos 2%). Quando este desvio torna-se aceitável, para concentrações de íons cianeto livre $1,63 \times 10^{-3}$ M, contudo, a diferença entre os métodos é estatisticamente altamente significativa. Isto pode ter ocorrido porque a volumetria passou a ter um desvio padrão menor ou igual a 1% e a potenciometria continuou representada por um único valor. E como se estivessem sendo comparadas duas constantes e, sendo assim, descaracteriza-se essa aplicação estatística.

4.4 Resultados da Destilação do HCN para Medição de Cianeto Total

Os primeiros resultados obtidos na destilação do cianeto utilizando os reagentes de CONN (1981) e a aparelhagem da Figura 2 foram insatisfatórios. Somente foram recuperados na solução absorvedora de NaOH cerca de 30% do cianeto existente originariamente nas amostras de solução de NaCN (10^{-3} a 10^{-6} M).

Várias foram os problemas observados que poderiam estar justificando o rendimento tão baixo da destilação. Em primeiro, o funil mergulhado na solução de NaOH, do frasco de absorção, expelia solução absorvedora. Este fato demonstrou claramente que havia problemas de pressurização do sistema. Na tentativa de minimizar o problema da pressão interna maior que

a externa, o funil do frasco de absorção foi substituído por um funil de haste curta, a fim de que a haste não ficasse mergulhada na solução. A lâ de vidro que era utilizada para reter as pérolas de vidro foi também substituída por uma tela plástica, a fim de facilitar o contrafluxo gás-solução de NaOH (0,1N).

Como os problemas de rendimento não melhoraram, foram feitas várias modificações no sistema que resultaram em uma nova aparelhagem (Figura 3), onde a principal modificação feita foi o uso de um circuito fechado e a mudança dos reagentes para os sugeridos pelo método APHA (1985).

Com estas modificações, conseguiu-se rendimentos melhores de até 62% na recuperação da concentração original de cianeto. Porém, estes resultados eram de baixa reprodutibilidade. Este fato ocorreu devido, principalmente, à pressurização interna que continuava a ocorrer quando havia qualquer pequeno descontrole do aquecimento e da velocidade de circulação do gás e da solução de NaOH, controlada pela bomba peristáltica.

Cuidando-se para que fosse evitada a pressurização, testou-se, ainda, a influência de um maior tempo de destilação. Uma destilação durante sete horas e meia foi realizada. Pouca melhora na recuperação da concentração original foi observada.

As observações feitas durante os dezesseis testes de destilação, até então concretizados, sugeriram que, além dos problemas de pressurização, que podiam ser muitas vezes controlados, deveria estar ocorrendo uma má absorção do HCN liberado. Foram feitos alguns testes no resíduo do balão de destilação que mostraram perda quase total do cianeto originalmente presente.

Na tentativa de se otimizar a absorção do HCN liberado, duplicou-se o comprimento da coluna de absorção. A recuperação, que tinha anteriormente estacionado em torno de 60%, passou a atingir 75%.

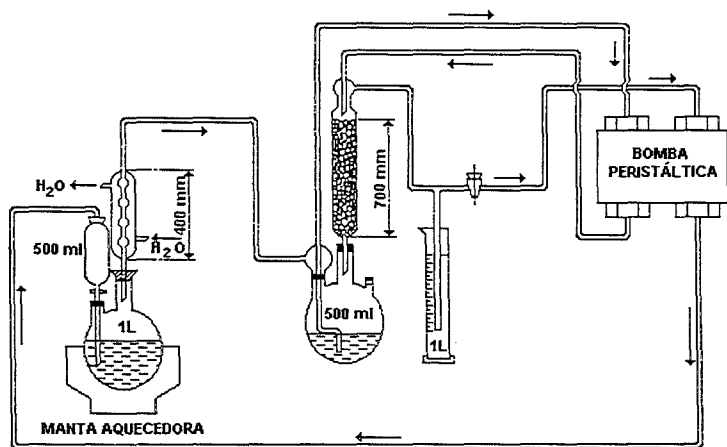
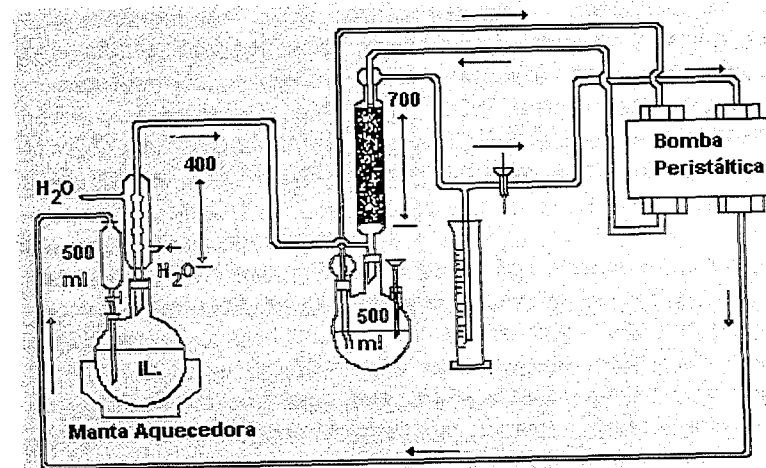


Figura 3 - Aparelhagem para destilação do HCN, adaptada de Goulden *et al.* (1972)

A fim de melhor caracterizar os problemas existentes, resolveu-se testar a aparelhagem por partes. O teste utilizando apenas a parte de circulação do ar, sem absorção, mostrou que havia perda de 97 a 99% do cianeto presente originalmente na amostra, corroborando as conclusões já feitas de eliminação de todo o cianeto presente. Isto é, confirmou-se que restavam, ainda, problemas de absorção do HCN liberado, além de perdas esporádicas por pressurização. A Figura 4 representa a nova tentativa feita para minimizar esses problemas.

As principais modificações feitas para a obtenção da nova aparelhagem foram: - a mudança do preenchimento da coluna de absorção, que passou a ser de anéis de vidro, com diâmetro interno de 4 mm, e 5 mm de diâmetro externo; - mudança da entrada do HCN para a base da coluna de absorção e - a abertura da terceira boca do frasco lavador, para diminuir a pressurização do sistema.

Com as últimas mudanças feitas, a recuperação da concentração de cianeto original atingiu a faixa dos 85%.



* Medidas não especificadas na figura são apresentadas em mm.

Figura 4 - Aparelhagem para destilação do HCN, adaptada de Goulden *et al.* (1972); após correção do sistema de circulação interna e absorção do HCN

A substituição da bomba peristáltica de multicanais por duas bombas peristálticas de um único canal e a otimização do tempo de destilação em duas horas e trinta minutos, sendo os primeiros trinta minutos gastos somente com circulação e os demais com aquecimento gradativo à ebulição, permitiram algumas melhoras na recuperação da concentração original de cianeto. Assim, ao final dos experimentos de destilação, determinou-se como condições ótimas para a destilação do HCN, e posterior medida do cianeto total, o uso da aparelhagem da Figura 4, utilizando-se 500 ml de amostra, 100 ml de H_2SO_4 (1:1) e a absorção de HCN gerada em 100 ml de NaOH (0,1N). O tempo de destilação foi otimizado em duas horas e trinta minutos, sendo os primeiros trinta minutos gastos somente para circulação do HCN. Após esse tempo, é feito o aquecimento gradual da amostra até a ebulição.

Para soluções de cianeto abaixo de 10^{-4} M foi observado que, para se manter o mesmo nível de recuperação obtido para as amostras mais concentradas, é necessário aumentar o volume de amostra para 750 ml e diminuir o volume de solução absorvedora para 50 ml. O volume de ácido sulfúrico não necessita ser alterado, pois 100 ml de H_2SO_4 (1:1) já representam um excesso de ácido.

Para avaliação do efeito de possíveis vapores originados do $H_2SO_4(H_2S)$ que pudessem interferir na medição do cianeto livre na solução absorvedora, foi feito um branco de destilação contendo 500 ml de água destilada e 100 ml de H_2SO_4 (1:1). O eletrodo não detectou interferências positivas na solução absorvedora, isto é, o branco de destilação foi nulo.

Essa foi a última modificação feita na aparelhagem, e o rendimento de 87%, com precisão de 3%, foi estabelecido para onze determinações em paralelo.

Com o intuito de estender essa metodologia à determinação de cianeto total em efluentes, foram realizadas destilações com soluções-padrão de $K_4Fe(CN)_4$ nas quais foram alcançados os mesmos níveis de rendimento que para soluções de NaCN. Não foi medido o desvio padrão para a destilação dessas soluções.

4.5 Resultados da Avaliação das Concentrações de Cianeto Livre e Metais na Solução de Reciclo de Araci - Ba

Os resultados obtidos (Tabela 7) são de caráter preliminar e serviram para avaliar as respostas da volumetria e potenciometria utilizando eletrodo íon-seletivo para esse tipo de solução. Além disto, caracterizou, de forma geral, o tipo de efluentes necessário de ser monitorado numa área influenciada por uma planta de cianetação de minério de ouro.

As amostras colhidas na entrada do tanque de estocagem da solução de cianeto, após passar pelas colunas de absorção e dessorção de complexos, foram preservadas diferentemente (com e sem adição de $PbCO_3$), para verificação da influência da possível presença de íons sulfetos. A diferença de cerca de 69%, mais ou menos 3%, entre as concentrações de cianeto livre nessas amostras, com e sem adição de $PbCO_3$, pode estar representando essa influência dos íons sulfeto. Porém, o pequeno número de determinações efetuadas ainda não permite a representatividade desses resultados.

Outro fato observado durante a determinação volumétrica dessas amostras foi que a coloração dessas soluções interfere na determinação do P.F de titulação, por alterar a coloração do indicador. Este efeito se agrava em soluções mais diluídas.

Fica ressaltado que as concentrações de cianeto determinadas representam concentrações de cianeto livre e, portanto, as concentrações de cianeto total são superiores a 10^{-3} M (26 mg/l 26 ppm).

Tabela 7 - Concentrações de cianeto livre e metais medidas em soluções de reciclo de uma planta de cianetação em Araci-Ba.

Amostra	Concentração dos Principais Metais Associados a Minerais de Ouro Presentes na Solução de Reciclo				Concentrações de Cianeto Livre na Solução de Reciclo	
	Teor de Ferro (III)	Teor de Níquel (II)	Teor de Zinco (II)	Teor de Cobre (II)	Volumetria (M)	Potenciometria Direta (Curva de Calibração da amostra diluída, 1:100)
(1)	2,0 ppm	1,0 ppm	1,05 ppm	1,0 ppm	$5,76 \times 10^{-3}$ M	$0,82 \times 10^{-5}$ M
(2)	2,0 ppm	1,0 ppm	0,93 ppm	1,0 ppm	$1,93 \times 10^{-3}$ M	$0,23 \times 10^{-5}$ M

Observações:

- (1) Amostras sem filtrar com adição de $PbCO_3$.
 (2) Amostra sem filtrar com adição de $PbCO_3$.

4.6 Resultados das Determinações dos Coeficientes de Degradação Natural de Soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$, através do Uso do Eletrodo Seletivo ao Íon Cianeto

Inicialmente, a fim de avaliar o efeito da diluição sobre a degradação natural das soluções de cianeto, determinou-se o coeficiente de degradação (K) de soluções de cianeto 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} M.

Estes coeficientes foram calculados a partir das concentrações médias de cianeto livre em soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$ de quatro determinações em paralelo, após intervalos de tempo (t), inicialmente de 24 horas.

Observando-se esses resultados, pode-se distinguir dois tipos de variações nas concentrações de cianeto livre nas soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$. Um tipo característico da degradação das concentrações de cianeto livre nestas soluções, e outro, que não pode ser considerado representativo da degradação das concentrações de cianeto livre, pois as variações das concentrações foram tão pequenas que, calculando-se a estimativa do desvio padrão entre duas concentrações, antes e após o tempo (t), obteve-se uma estimativa menor ou igual a da própria medida potenciométrica utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto e o procedimento da curva de calibração.

Os resultados considerados representativos da degradação natural das concentrações de cianeto livre em soluções $K_4[Fe(CN)_6]$ em diferentes concentrações são apresentados na Tabela 8.

Através desses resultados, observa-se que a influência da diluição sobre a degradação, isto é, decaimento das concentrações de cianeto livre nas soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$, na faixa de 10^{-3} a 10^{-6} M, é muito pequena. Ou seja, os coeficientes de degradação das concentrações de cianeto livre em soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$, em várias concentrações estão na mesma ordem de grandeza.

Tabela 8 - Coeficiente de degradação natural/hora (K) em soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$ em diferentes concentrações

Série A	Série B	Série C
	Após 24 h	
XA = $2,92 \times 10^{-3}$ M KA = 0,013	XB = $2,69 \times 10^{-3}$ M KB = ...	XC = $3,75 \times 10^{-5}$ M KC = 0,022
XA = $1,70 \times 10^{-3}$ M	XB = $2,62 \times 10^{-4}$ M	XC = $2,21 \times 10^{-5}$ M
	Após 48 h	
XA = $1,70 \times 10^{-3}$ M KA = 0,003	XB = $2,62 \times 10^{-4}$ M KB = 0,004	XC = $2,21 \times 10^{-5}$ M KC = ...
XA = $2,69 \times 10^{-3}$ M	XB = $3,25 \times 10^{-4}$ M	XC = $2,24 \times 10^{-5}$ M
	Após 72 h	
XA = $2,69 \times 10^{-3}$ M KA = 0,038	XB = $3,25 \times 10^{-4}$ M KB = 0,045	XC = $2,24 \times 10^{-5}$ M KC = ...
XA = $1,50 \times 10^{-4}$ M	XB = $1,02 \times 10^{-5}$ M	XC = $0,69 \times 10^{-6}$ M
	Após 144 h	
XA = $1,50 \times 10^{-4}$ M KA = 0,033	XB = $1,02 \times 10^{-5}$ M KB = 0,035	XC = $0,69 \times 10^{-6}$ M KC = ...
XA = $1,88 \times 10^{-4}$ M	XB = $1,66 \times 10^{-5}$ M	XC = n.d.
	Após 168 h	
XA = $1,88 \times 10^{-4}$ M KA = 0,032	XB = $1,66 \times 10^{-5}$ M KB = 0,031	XC = n.d. KC = ...
XA = $1,01 \times 10^{-5}$ M	XB = $1,55 \times 10^{-6}$ M	XC = n.d.

Observações:

- 1) n.d. significa não-detectável.
- 2) As concentrações representam a média de quatro determinações em paralelo, para cada uma das faixas iniciais de concentração: A= 10^{-3} M, B= 10^{-4} M e C= 10^{-5} M.

Sendo a degradação natural pouco influenciada pela diluição, resolveu-se estudar o efeito da oxidação sobre o coeficiente de degradação das soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$. Para isto, foi feito o acompanhamento de uma nova série de soluções: duas séries com adição de alguns mg de $Na_2S_2O_3$, e duas sem adição deste sal, sendo todos os *bechers* mantidos tampados. A adição de $Na_2S_2O_3$ foi feita com o objetivo de impedir a oxidação do cianeto a cianato (OCN^-) e também de fornecer subsídios sobre a interferência de substâncias sulfurosas nas medidas de cianeto livre.

As concentrações iniciais dessas duas séries foram na faixa de 10^{-4} a 10^{-5} M, e representam, como no teste da influência da diluição, a média de determinações, no caso duas, com desvios padrão inferiores aos anteriormente determinados para a potenciometria utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto e procedimento com curva de calibração.

Os resultados dessa avaliação são apresentados na Tabela 9, e através deles observa-se que a interferência do $Na_2S_2O_3$ foi imediatamente medida, pois todas as amostras eram diluições de uma mesma amostra original de $K_4[Fe(CN)_6]$, isto é, a adição de $Na_2S_2O_3$ causou uma interferência positiva imediatamente medida, que impediu a avaliação da presença de um agente redutor durante a degradação das soluções de cianeto. Porém, o fato dos *bechers* serem mantidos fechados, alterou significativamente os coeficientes de degradação, que se tornaram distintos em diferentes concentrações, nas primeiras 48 horas, e inferiores após estas 48 horas em relação aos anteriormente determinados (Tabela 8). Ou seja, com os *bechers* mantidos fechados, a concentração das soluções foi um fator determinante do decaimento das concentrações produzindo diferentes coeficientes de degradação nas primeiras 48 horas, após as quais tornaram-se similares em diferentes concentrações, e inferiores aos anteriormente determinados.

Pode-se, entretanto, observar através de ambos os dados (Tabela 8 e 9) que há um decréscimo inicial (primeiras 24 ho-

ras) das concentrações de cianeto livre, mesmo estando os *bechers* fechados. Logo após, entre as 24 e 48 horas, há um aumento das concentrações médias de cianeto livre. Essa diminuição seguida de um aumento parece espelhar o deslocamento de equilíbrio, $M(CN)_x^{(x-y)-} \rightleftharpoons M^{y+x} + xCN^{-H+} \rightleftharpoons HCN$ após a volatilização inicial do HCN, seguida pelo deslocamento do equilíbrio para recuperação das concentrações de HCN.

Com os *bechers* mantidos fechados, este mecanismo não continua a ocorrer e, diminuem os coeficientes de degradação. Entretanto, não se pode afirmar que nos testes em *bechers* abertos, resultados da Tabela 9, há continuidade desse mecanismo de volatilização do HCN e deslocamento do equilíbrio químico em solução, com conseqüente recuperação das concentrações de cianeto livre.

Dessa forma, optou-se pela abertura dos *bechers* que tinham sido mantidos fechados e pelo acompanhamento do pH durante mais 168 horas.

Tabela 9 - Resultados da avaliação da degradação natural de soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$, em bechers fechados, com e sem adição de $Na_2S_2O_3$

Após 24 h	
Amostras sem Adição de $Na_2S_2O_3$ em bechers fechados	Amostras com Adição de $Na_2S_2O_3$ em bechers fechados
X_{A1}	X_{A2}
$1,42 \times 10^{-4} M$	$1,32 \times 10^{-5} M$
$0,98 \times 10^{-4} M$	$0,85 \times 10^{-5} M$
$K_{A1} = 0,15$	$K_{A2} = 0,018$
Após 48 h	
$0,98 \times 10^{-4} M$	$0,85 \times 10^{-5} M$
$1,04 \times 10^{-4} M$	$1,21 \times 10^{-5} M$
$K_{A1} = 0,006$	$K_{A2} = 0,018$
Após 72 h	
$1,04 \times 10^{-4} M$	$1,21 \times 10^{-5} M$
$1,29 \times 10^{-4} M$	$1,10 \times 10^{-5} M$
$K_{A1} = 0,001$	$K_{A2} = 0,002$
Após 168 h	
$1,29 \times 10^{-4} M$	$1,10 \times 10^{-5} M$
$8,53 \times 10^{-5} M$	$1,41 \times 10^{-5} M$
$K_{A1} = 0,003$	$K_{A2} = 0,004$
Amostras com Adição de $Na_2S_2O_3$	
$\bar{X}_1 = 1,66 \times 10^{-4} M$	$\bar{X}_1 = 1,62 \times 10^{-4} M$
$\bar{X}_2 = 8,05 \times 10^{-5} M$	$\bar{X}_2 = 7,69 \times 10^{-5} M$
$\bar{X}_3 = 8,19 \times 10^{-5} M$	$\bar{X}_3 = 7,64 \times 10^{-5} M$
	$\bar{X}_1 = 1,82 \times 10^{-4} M$
	$\bar{X}_2 = 9,33 \times 10^{-5} M$
	$\bar{X}_3 = 9,52 \times 10^{-5} M$

A Figura 8 apresenta as curvas de decaimento dessa série de testes e a Tabela 10 apresenta os coeficientes de degradação após abertura dos *bechers*. Novamente observa-se diminuição das concentrações de cianeto livre nas primeiras 24 horas, seguidas de um aumento dentro das 24 horas seguintes. Depois há diminuição contínua das concentrações de cianeto livre.

Tabela 10 - Coeficientes de degradação natural em soluções de $K_4Fe(CN)_6$ após abertura dos *bechers* previamente mantidos fechados

Após 192 h	Após 216 h	Após 240 h	Após 336 h
$X_{a1} = 9,32 \times 10^{-5} M$	$X_{a1} = 9,98 \times 10^{-5} M$	$X_{a1} = 8,13 \times 10^{-5} M$	$X_{a1} = 1,99 \times 10^{-5} M$
$X_{a2} = 7,42 \times 10^{-6} M$	$X_{a2} = 1,10 \times 10^{-5} M$	$X_{a2} = 5,82 \times 10^{-6} M$	$X_{a2} = 2,48 \times 10^{-6} M$
$K_{a1} = 0,002$	$K_{a1} = 0,002$	$K_{a1} = 0,002$	$K_{a1} = 0,006$
$K_{a2} = 0,003$	$K_{a2} = 0,001$	$K_{a2} = 0,003$	$K_{a2} = 0,005$

Devido ao fato de não terem sido mantidos intervalos regulares de medida das concentrações de cianeto livre, de 24 em 24 horas, continuou-se a não poder afirmar se houve ou não permanência dos mecanismos de diminuição e aumento das concentrações de cianeto livre, que pode ser de importância relevante para a degradação natural de soluções de cianeto. Entretanto, o decaimento do pH observado (Figura 5) faz com que seja levantada a hipótese de que, além da oxidação que tentou-se originalmente observar, há um outro fator, provavelmente a absorção de CO_2 da atmosfera, que permite a degradação das concentrações de cianeto livre em soluções mantidas em *bechers* abertos, uma vez que a própria variação do pH entre 10 e 14 não seria suficiente para modificar a medida da concentração de íons cianeto, segundo o observado por PUNGOR & TÖTH (1970).

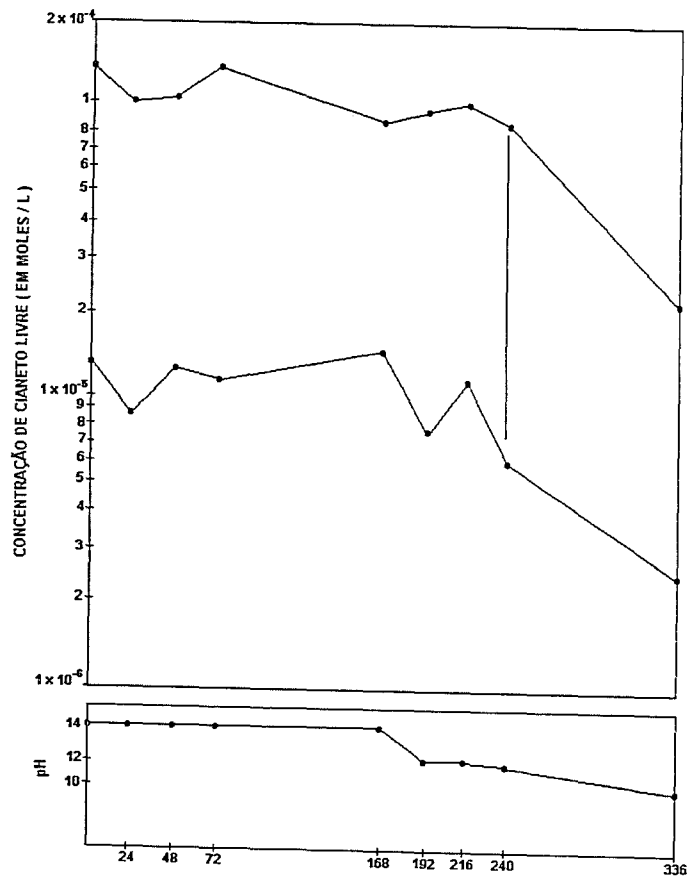


Figura 5 - Curvas de decaimento das concentrações de cianeto livre em soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$ em becheres fechados e abertos. Acompanhamento do pH.

Os estudos efetuados por Scott & Ingles (1981) e Schmidt *et al.* (1981) corroboram essa hipótese. Schmidt *et al.* (1981) observaram que o pH da solução estocada em barris cobertos pelo gelo durante os meses de abril a setembro no Canadá não sofreu modificação. Porém, após abril, com o fim do inverno, o

pH do sistema começou a cair, alcançando o valor de aproximadamente 8,3. Este é o pH do equilíbrio carbonato-bicarbonato.

Por último, foram realizados testes para verificação dos efeitos da luz UV sobre as soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Efeitos da radiação UV sobre as soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$

Concentração Inicial	Após 20 min. de Radiação UV		Cessada a Radiação	
	a 254 nm	a 366 nm	10 min. Após	20 min. Após
$1,61 \times 10^{-4}$ M	$1,71 \times 10^{-4}$ M	-	$1,69 \times 10^{-4}$ M	$1,62 \times 10^{-4}$ M
Nova Irradiação	$1,75 \times 10^{-4}$ M	-	-	-
Nova Aliquota ($1,61 \times 10^{-4}$ M)	$1,88 \times 10^{-4}$ M	-	$1,82 \times 10^{-4}$ M	-
Nova Irradiação	-	$1,82 \times 10^{-4}$ M	$1,84 \times 10^{-4}$ M	-
Aliquota diluída da solução de reciclo de Araci/Ba ($1,69 \times 10^{-4}$ M)	$2,09 \times 10^{-4}$ M	-	$2,12 \times 10^{-4}$ M	-
Nova Irradiação	-	$1,38 \times 10^{-4}$ M	$1,39 \times 10^{-4}$ M	-

As amostras foram únicas devido à limitação da abrangência do foco da radiação UV.

É possível se observar, através dos resultados da Tabela 11, que as variações são muito pequenas. A lâmpada emitindo a 366 nm não modifica as concentrações de cianeto livre, enquanto que a emissão a 254 nm sugere um aumento de até 15% nas concentrações de reciclo. A interrupção da radiação não alterou significativamente a concentração de cianeto livre estabelecida com a radiação. Porém, nas soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$, cessada a radiação, a concentração de cianeto livre aproxima-se do seu valor original.

5. CONCLUSÕES

5.1 Sobre a Volumetria

A volumetria é adequada à medição de cianeto livre em soluções límpidas e incolores até o limite inferior de 10^{-3} M. Abaixo deste limite há diminuição da reprodutibilidade dos resultados, causada por maiores erros de titulação, devidos principalmente a problemas de visualização do PF de titulação. Tais problemas não são minimizados pelo aumento das concentrações da solução de indicador ou do volume de amostra. A faixa menor precisa alcançar concentrações de cianeto em soluções-padrão de $1,41 \times 10^{-4}$ M com 33% de precisão.

5.2 Sobre a Potenciometria Utilizando Eletrodo Seletivo ao Íon Cianeto

O eletrodo utilizado neste trabalho (Orion, modelo 94-06), mostrou-se resistente por mais de dois anos de utilização sob as condições de uso recomendadas pelo fabricante, e em condições esporádicas, em soluções de concentração superior a 10^{-3} M.

A técnica potenciométrica, utilizando o eletrodo seletivo ao íon cianeto e o procedimento da curva de calibração, pode ser agilizada construindo-se a curva de calibração com um menor número de pontos do que o recomendado pelo fabricante do eletrodo. Concentrações tais como $1,44 \times 10^{-6}$ M de CN^- podem ser determinadas através do uso de curva de calibração construída a partir de quatro pontos, com 1,39% de precisão em relação ao valor calculado a partir da curva construída com sete pontos.

Os resultados obtidos utilizando-se curva de calibração mostraram-se estatisticamente indiferentes aos obtidos através do método de adição-padrão. Entretanto, deve-se ressaltar que a precisão da medida potenciométrica, utilizando o procedimento da curva de calibração, pode apresentar-se alterada quando calculada a partir de duas determinações em paralelo, efetuadas uma após a outra. Isto é, neste caso, os resultados tornam-se menos precisos. Este fato provavelmente ocorre devido a problemas de descontaminação da membrana sólida do eletrodo seletivo a cianeto.

O problema de descontaminação da membrana foi várias vezes observado durante o decorrer dos experimentos, e possivelmente deve-se ao fato dos pares iônicos, sítio-contra íon, nos eletrodos de membrana sólida, segundo Moreira (1977), serem imóveis e fazerem com que os íons possuidores de grande afinidade pelos sítios ativos apresentem baixa mobilidade. Mesmo assim, a potenciometria mostrou-se adequada a medidas diretas de concentrações de cianeto livre, permitindo a possível utilização em monitoramento contínuo de efluentes passíveis de serem despejados no meio ambiente e nas águas receptoras desses efluentes, em amostras turvas e/ou coloridas.

5.3 Sobre a Comparação entre a Técnica Potenciométrica e a Volumétrica

A comparação entre as duas técnicas de determinação de cianeto livre em soluções contendo $2,12 \times 10^{-4}$ de CN^- , ou mais diluídas, mostrou-se inadequada devido ao fato da precisão da volumetria tornar-se inaceitável, enquanto que em soluções mais concentradas ($> 2,12 \times 10^{-4}$ M em CN^-) a diferença entre a precisão da volumetria e da potenciometria é estatisticamente altamente significativa.

A diferença verificada entre as duas técnicas nas determinações das concentrações de cianeto maiores ou iguais a

$2,12 \times 10^{-4}$ M corrobora com os resultados obtidos por PUNGOR & TÖTH (1970), que tinham observado diferentes desvios padrões em 20 determinações em paralelo, na faixa de 240 a 290 ppm (CN^-) ($9,23 \times 10^{-3}$ M a $1,12 \times 10^{-2}$ M) para a volumetria e a potenciometria utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto. Entretanto, esses autores tinham diluído as amostras de concentração superior a 260 ppm CN^- (10^{-3} M) para que a membrana do eletrodo não fosse atacada.

5.4 Sobre a Destilação de HCN para Medição do Cianeto Total

Após várias modificações na aparelhagem e nos reagentes, pode ser estabelecido um método padrão para a destilação do HCN e posterior medida do cianeto total utilizando-se a aparelhagem da Figura 4, 500 ml de amostra, 100 ml de H_2SO_4 (1:1) e absorvendo-se o HCN gerado em 100 ml de NaOH (0,1N). O tempo ótimo de destilação é de duas horas e trinta minutos, iniciando-se somente a circulação do HCN nos primeiros trinta minutos, e posteriormente aquecendo-se gradualmente a amostra até a ebulição.

Deve-se tomar um maior volume de amostra (750 ml) quando estiverem sendo analisadas amostras com concentrações de cianeto inferiores a 10^{-4} , e diminuir-se o volume da solução absorvedora para 50 ml. O volume de ácido sulfúrico (1:1) não necessita ser alterado pois 100 ml já representam um excesso de ácido.

Utilizando-se essas recomendações pode-se obter, para a destilação de uma solução contendo inclusive complexos fortes tais como o $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, o rendimento de 87%. Para soluções-padrões de NaCN foi medida a precisão do rendimento da destilação, encontrando-se igual a 3%.

5.5 Sobre as Concentrações de Cianeto Livre e Metais na Solução de Reciclo de Araci - Ba

As concentrações de cianeto livre determinadas em amostras da solução de reciclo de Araci (BA) mostraram a necessidade da adição de PbCO_3 na hora da coleta, mesmo em pH previamente básico. Sem essa adição, há alteração nos teores originais de cianeto livre nas amostras, devido à reação desse íon com íons sulfetos presentes em solução.

As concentrações de cianeto livre nessas amostras foram cerca de 10^{-3} M (26 ppm), mostrando que as concentrações de cianeto total são, portanto, superiores a esses níveis, devendo ser avaliadas previamente aos despejos no meio ambiente, tal como às concentrações dos metais analisados (Fe^{+3} , 2,0 ppm; Ni^{+2} , 1,0 ppm; Zn^{+2} , 0,99 ppm; Cu^{+2} , 1,0 ppm) que são superiores as concentrações de metais permitidas nas águas de rio classificadas para abastecimento doméstico após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário etc. (CONAMA, 1986). Isto é, os resultados preliminares das concentrações de cianeto livre e metais, na solução de reciclo de Araci, BA, confirmam a necessidade de monitoramento de uma área influenciada por uma planta de cianetação. Mesmo que esta solução sofra processo de tratamento, os teores de metais são preocupantes, prevendo-se os possíveis processos de bioacumulação e toxicidade aguda do cianeto.

Um plano de monitoramento ambiental para uma área influenciada pelo processo de cianetação em pilhas de minério de ouro foi descrito por Marins *et al.* (1987).

5.6 Sobre a Determinação dos Coeficientes de Degradação Natural de Soluções de $K_4[Fe(CN)_6]$ Através do Uso do Eletrodo Seletivo ao Íon Cianeto

Foi possível determinar os coeficientes de degradação natural de soluções contendo cianeto em concentrações inferiores a 25 ppm ($0,96 \times 10^{-3}$ M), utilizando-se o eletrodo seletivo ao íon cianeto, distinguindo-se as variações que eram inerentes à própria medida potenciométrica. Com isto, obteve-se coeficientes de degradação em soluções mais diluídas do que as testadas por SIMOVIC *et al.* (1984).

Através da determinação desses coeficientes, foi observado:

- a diluição é um fator inexpressivo para a degradação natural. Foram encontrados coeficientes de degradação na mesma ordem de grandeza para diferentes concentrações, até mesmo quando essa diferenciação nas concentrações foi por um fator de dez;
- o $Na_2S_2O_3$ não é um bom agente para impedir a oxidação do CN^- a OCN^- , uma vez que provoca interferências positivas na medida potenciométrica;
- em *becheres* fechados o fator diluição alterou os coeficientes de degradação de forma expressiva, mostrando que esse fator é somente inexpressivo quando a degradação natural é efetuada em aberto. Provavelmente outros fatores, como a volatilização do HCN, tornem desprezíveis o fator diluição nos experimentos em aberto;
- o decréscimo inicial das concentrações de cianeto (primeiras 48 horas) parece ocorrer principalmente devido à volatilização do HCN em solução seguida pelo deslocamento do equilíbrio químico existente entre as espécies de HCN, CN^- e complexo metálico de cianeto;

- após as 48 horas iniciais, a degradação natural ocorreu principalmente devido a provável absorção de CO_2 da atmosfera, o que permitiu o decréscimo do pH da solução;
- a importância dos mecanismos de foto-decomposição não foi assegurada, devido ao pequeno tempo de duração dos experimentos. Porém, observou-se que a radiação a 254 nm, por 20 minutos, foi suficiente para provocar uma modificação significativa na concentração de cianeto livre.
- não foram avaliados os fatores oxidação, biodegradação e precipitação de íons metálicos por mudança da solubilidade desses íons devido ao abaixamento do pH da solução. A biodegradação pode ser um importante fator para a degradação natural, porque pode ocorrer tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas (NESBIT & WAGNER, 1959) e a diferentes pH, desde 5,3 até 10,0 (SCHMIDT *et al.*, 1981), e
- provavelmente a absorção do CO_2 , com conseqüente decréscimo de pH, que pode contribuir com a hidrólise do produto de oxidação do cianeto a cianato (SCOTT & INGLIS, 1981; SCHMIDT *et al.*, 1981), é um dos fatores mais importantes para a degradação natural de soluções em tanques abertos no Brasil, uma vez que em nenhuma época do ano esses tanques serão cobertos por camadas de gelo, como ocorre em outros países.

6. RECOMENDAÇÕES

Para o prosseguimento dos estudos de determinação de cianeto (livre e total) em efluentes de mineração de ouro e águas receptoras desses efluentes, recomenda-se:

- a realização de novas medidas da precisão da potenciometria utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto e o procedimento da curva de calibração, em ambientes à temperatura constante, testando-se o procedimento recomendado por SEKERKA & LECHNER (1976), segundo o qual o eletrodo utilizado nas medidas de cianeto abaixo de 10^{-5} M não deve ser utilizado em soluções mais concentradas, e deve ser mantido mergulhado numa solução-tampão de fosfato (pH = 11,5);
- a realização de um projeto de intercalibração de dados para assegurar a exatidão dos resultados da potenciometria utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto, desde que a comparação com o método considerado padrão (volumetria) mostrou-se inadequado para medidas abaixo de 10^{-4} M(CN⁻), e diferenciou estatisticamente a potenciometria da volumetria. Além disto, uma comparação entre a colorimetria (BARK & HIGSON, 1964) e a potenciometria utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto pode ser feita para as medidas abaixo de 10^{-4} M(CN⁻) para verificação de quais dos dois métodos é mais preciso, apesar da diferenciação que existe quanto à adequação dessas técnicas. A colorimetria não pode ser utilizada em medidas diretas de amostras turvas e coloridas, e talvez possa ser otimizada com o uso de um catalisador para acelerar a velocidade da reação de formação do corante;
- a avaliação freqüente do rendimento da destilação, tendo-se em vista os problemas operacionais ocorridos durante os experimentos deste trabalho, que ocorreram principal-

mente por pressurização do sistema de circulação do HCN. Além disto, é aconselhável que se proceda a duas destilações por amostra, pois quando há escape de HCN os resultados de duas determinações em paralelo são sensivelmente diferentes;

- a avaliação detalhada dos parâmetros que não foram testados como fatores que podem modificar os coeficientes de degradação natural. Estes fatores são: a oxidação; o pH limite para absorção do CO₂ da atmosfera; a precipitação de íons metálicos como resultado da modificação da solubilidade desses íons em função do abaixamento do pH; a biodegradação; a irradiação UV por um prazo mais prolongado do que o testado neste trabalho. Após esta avaliação, poderá ser elaborado um modelo matemático para previsão da degradação natural de soluções de cianeto estocadas em tanques de despejo e posteriormente em corpos receptores dos efluentes da cianetação de minério de ouro;
- verificação da adequação das medidas potenciométricas no monitoramento contínuo das concentrações de cianeto livre, que poderão estimar concentrações de cianeto total, em soluções de reciclo, efluentes e corpos receptores dos efluentes de uma planta de cianetação.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ALDRIDGE, W.N 1944, A new method for the estimation of microquantities of cyanide and thiocyanate. *Analyst*, 69 : 262-265.
- 2) ANG, K.P. 1959. Determination of the ionization constant of hydrocyanic acid at 25°C by a spectrophotometric indicator method. *J. Chem. Soc.* 1 : 3822-3825.
- 3) ANÔNIMO, 1971 GRAN'S plot simplify titrations with specific ion electrodes, *Chem, Eng, News*, 15:89.
- 4) APHA, 1985. Standard methods for the examination of water and wastewater. 16 th 1d. APHA-AWWA-WPCF, Washington, D.C. 1268 PP.
- 5) ASPERGER, S.; ZAGREB, C. 1952. Kinetics of the decomposition of potassium ferrocyanide in ultra-violet light. *Trans Faraday Soc.* 48: 617-624.
- 6) _____, PAVLOVIC, D. 1955. The Kinetics and mechanism of the reaction of potassium ferrocyanide and nitrosobenzene catalysed by mercuric and mercurous ion and organic mercuric compounds. *J.Chem.Soc.London.* p.1449-1454.
- 7) _____, MORATI, I. & PAVIOVIC, D. 1960. Kinetics and mechanism of the decomposition of complex cyanides of iron (II) and molybdenum (IV). *J.Chem Soc.* 2: 730-736.
- 8) BARK, L.S. & HIGSON, H.G. 1964. Investigation of reagents for the colorimetric determination of small amounts of cyanide-II *Talanta.* 11: 621-631.
- 9) BOND, A. M. HERITAGE I. D. WALLACE, G. G. & MCCORNICK, M.J. 1982. Simultaneous determination of free sulfide and cyanide by ion chromatography with electrochemical detection. *Anal Chem.* 54: 582-585.

- 10) BRODERIUS, J.J. 1981. Determination of hydrocyanic acid and free cyanide in aqueous solution. *Anal. Chem.* 53: 1472-1477.
- 11) BUDSTTEEG, W. 1966. Decontaminating of cyanide wastes by methods of catalytic oxidation and adsorption In: *Proc.21st INDUST. WASTE CONF.* Purdue Univ. Lafayette, Indiana.
- 12) CARDONE, M.J. 1983. Method performance, detection and determination of error in analytical methodology. Part.I In the method verification program. *J. Assoc. of Anal. Chem.* 66: 1257-1282.
- 13) CHAKRABARTI, C.L. SUBRAMANIAN, K.S. SUEIRAS, J.E. & YOUNG, D..J. 1978. Preservation of some anionic species in natural waters. *J.AWWA.* oct : 560-565.
- 14) CLYSTERS, H.; ADAMS, F. & VERBEEK, F. 1976. Potentiometric determinations with the silver sulfide membrane electrode. Part. I. Determination of Cyanide. *Anal Chim. Acta* 83: 27-38.
- 15) CONAMA. 1986. Resolução número 20 de 18 de Junho de 1986. Conselho Nacional do Meio Ambiente. M.D.U.M.A. D.F. Brasil.
- 16) CONN, K. 1981. Cyanide analysis in mine effluents, In: *CYANIDE AND GOLD MINING INDUSTRY SEMINAR.* Ottawa, Canadá. 11p. (mimeografado).
- 17) CUSBERT, P. S. 1976. The determination of cyanide in steelworks effluents with a cyanide selective electrode. *Anal. Chim. Acta.* 87: 429-435.
- 18) ECKSCHLAGER, K. 1972. Erros, measurement and results in chemical analysis. Van Nostrand Reinhold Company. London. 155pp.
- 19) EPSTEIN, J. 1947. Estimation of microquantities of cyanide. *Anal Chem.* 19: 272-274.

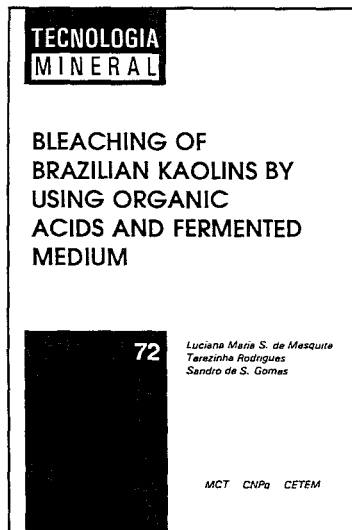
- 20) FEEMA. 1980. Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Rio de Janeiro.
- 21) FLEET, B. & VONSTORP. 1971a. A analytical evaluation of a cyanide-ion selective membrane under flow-stream conditions. *Anal. Chem.* 43: 1571-81.
- 22) _____, 1971.b. The determination of low levels of cyanide ion using silver a responsive on selective electrode. *Anal Letters.* 4: 425-35.
- 23) FLIGIER, J.; GRATZL, M.NAGY, G. & PUNGOR, E. 1982. Comparative study of different cyanide - selective air-gap electrodes *Anal. Chim. Acta.* 134: 263-269.
- 24) FRANT, M.S. 1971. Application of specific ion electrodes to electroplating analysis. *Plating* 58: 686-693.
- 25) _____, ROSS JR., S.W. & RISEMAN, S.H. 1972. Electrode indicator technique for measuring low levels of cyanide *Anal. Chem.* 44: 2227-2330.
- 26) GIRARD, J.E. 1979. Ion chromatography with coulometric detection for the determination of inorganic ions. *Anal. Chem.* 51 (7), 836-839.
- 27) GOULDEN, P.D. AFGHAN, B.K. & BROOKSBANK, P. 1972. Determination of nanogram quantities of simple and complex cyanides in wastes. *Anal. Chem.* 44: 1845-1849.
- 28) GRAN, G. 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part. II. *Analyst.* 77: 661-671.
- 29) GRATZL, M. RAKIAS, F. HORVAI, G. TOTH, H. & PUNGOR, E. 1978. Effect of pH on the response of a cyanide ion-selective electrode. *Anal. Chim. Acta.* 102: 85-90.
- 30) GUILBAUT, G.G. & KRAMER, D.N. 1965 a. A specific fluorometric method for the detection of cyanide. *Anal. Chem.* 37-918.

- 31) _____, 1965b, A specific detection and determination of cyanide using various quinone derivatives. *Anal. Chem.* 11: 1395-1399.
- 32) GUILBALT, G. G BRIGNAC JR., & ZIMMER, M. 1968. Homovanillic acid as a fluorometric for substrate for oxidative enzymes. *Anal. Chem.* 40: 190-196.
- 33) HARGIS, G.H. 1978. Carbon. In. *CHEM ANAL.* (N.Y.), 2nd ed. 8: 57-82.
- 34) HARZDORF, C. 1976. Silver/ silver iodide electrodes of the second kind as sensors for cyanide *Anal. Chim. Acta.* 86: 103-108.
- 35) HUIATT, J.L. KERRIGAN, J.E. OSLO, F.A. & POTTER, G.L. (eds) 1983. Proceedings of a workshop Cyanide From Mineral Processing. Utah Mining and Mineral Resources Research Institute. Salt Lake.
- 36) INGERSOLL, D. HARRIS, R.W. & BOMBERGER, D.C. 1981. Ligand displacement method for the determination of total cyanide. *Anal. Chem.* 53: 2254-2258.
- 37) IZATT, R. M.; CHRISTENSEN, J. J.; PACK, R. J. & BENCH, R. 1962. Thermodynamic of metal-cyanide in coordination. I. pK , ΔH° and ΔS° values as a function of temperature for hydro cyanic acid dissociation in aqueous solution. *Inorg. Chem.* 1: 821- 828.
- 38) JORGENSEN, S.E. (ed) 1979. Handbook of environmental data and ecological parameters. *Int. Soc. Ecol. Modelling.*
- 39) KRAMER, D.N. 1976. Design of fluorometric analytical methods. *Pure & Appl. Chem.* 48: 65-67.
- 40) KRUSE, J.M. & MELLON, M.G. 1951. Colorimetric determination of cyanide. *Sewage and Ind. wastes.* 23: 1402-1407.
- 41) KRUSE J.M. & THIBAUT, L.E. 1973. Determination of free cyanide in ferro and ferricyanides. *Anal. Chem.* 45: 2260-2261.

- 42) KUNZ, R.G. CASEY, J.P. & HUFF, J.E. 1978. Refinery Cyanides: A regulatory dilemma. *Hydrocarbon processing*, Oct. 1978: 98-106.
- 43) LUDZACK, F. J. ALLAN MOORE, W. & RUCHHOFT, C.C. 1954. Determination of cyanide in water and waste samples. *Anal Chem.* 26: 1784-1792.
- 44) MAC DIARMID, A. G. & HALL, N. F. 1954. Illumination-pH effects in solutions of complex cyanides *J. Am. Chem. Soc.* 76: 5204-5207.
- 45) MADDOCK, J.E.L. & DIAS, R.B. (no prelo) Hydrogeochemical prospection for fluorite in the Serra do Mar, Brasil.
- 46) MADDOCK, J.E.L. 1985, Programa para cálculo de curvas de calibração de eletrodo seletivo a cianeto. *Linguagem Basic-Apple.*
- 47) MAGALHÃES, M. 1982. Levantamento de poluição com flúor em pastagem de gado nas vizinhanças de Olaria-Município de Itaboraí-R.J. Tese de Mestrado. Departamento de Geoquímica-UFF. 60PP.
- 48) MARINS, R.V. SOUSA, C.M.M. & LACERDA, L.D. 1987. Parâmetros geoquímicos no monitoramento ambiental de uma planta de cianetação. *Anais do Primeiro Congresso Brasileiro de Geoquímica.* 2: 207-216.
- 49) MINKKINEM, P. 1986. Monitoring the precision of routine analyses by using duplicate determination. *Anal. Chim. Acta.* 191: 369-376.
- 50) MOOGI, L. BOLLETA, F. BALZANI, V. & SCANDOHA, F. 1966. Photochemistry of co-ordination compounds-XI. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28: 2589-2597.
- 51) MOREIRA, J.C. 1977. Caracterização e construção de um eletrodo seletivo para íons tiocianato. Tese de Mestrado. Instituto de Química, Pont. Univ. Católica, Rio de Janeiro.

- 52) NESBITT, J.B. KOHL, H.R. & WAGNER, E.L. 1959. The aerobic metabolism of potassium cyanide. 14 th Ind. Waste Conf. Purdue Univ. 518-534.
- 53) NOTTA, G. 1975. Determination of thiocyanate in water with a cyanide selective electrode. *Anal. Chem.* 47:763-764.
- 54) ORION RESEARCH, 1982. Handbook of Electrode Technology. Orion Research Inc. 144pp.
- 55) ORION RESEARCH, 1983. Instrution manual-cyanide ion electrode model. 94-06 Orion Research Inc. 28pp.
- 56) POHLANDT-WATSON, C. 1987. The determination of heavy metal cyanide complexes in waste waters. IV. *Int. Cnf. heavy metals in the enviroment*, 2: 110-112.
- 57) PUNGOR, E.; TÖTH, K. 1970. Ion-selective membrane eletctrodes - A Review. *Analyst* 95: 625-648.
- 58) _____, & NAGY, G. 1975. Ion-selective electrodes applications in environmental analysis. *Hungarian Scientific. Inst.* 35: 1-12.
- 59) RISEMAN, J.H. 1972. Electrode techniques for measuring cyanide in waste waters. *Am. Lab.* 4: 63-67.
- 60) ROBERTS, R.F. & JACKSON, B. 1971. The determination of small amounts of cyanide in the presence of ferrocyanide by distillation under reduced pressure. *Analyst.* 96: 209-214.
- 61) RYAN, J.A. & CULSHAW, G. W. 1944. The use of p-dimethylaminobenzylidene Rhodamine as an indicator for the volumetric determination of cyanides. *Analyst.* 69: 370-371.
- 62) RIAN, D.E. MEYER HOF, T.P. & FAIRHURST, M.T. 1976. *Anal. Chim. Acta.* 86: 195-201.
- 63) SCHIMIDT, S.W. SIMOVIC, L. & SHANNON, E. 1981. Natural degradation of cyanides in gold mining effluents. In:

- Cyanide and the gold mining industry seminar. Ottawa, Canadá. 21 p. (mimeografado).
- 64) SEKERKA, I & LECHNER, J.F. 1976 .Potentiometric determination of low levels of simple and cyanides. Water Research. 10: 479-483.
- 65) _____, 1977. A new zero-current chronopotenciometric technique with ion-selective electrodes. Anal. Chim. Acta. 93: 129-137.
- 66) SCOTT, J.S. & INGLES, J.C. 1981. Removal of cyanide from gold mill effluents. MINING AND METALLURGICAL, DIV WATER POLLUT. CONTROL, Canadá.
- 67) SIMOVIC, L. SNODGRASS, W.S. MURPHY, K.L. & SCHMIDT, J.W. 1984. Development of a model to describe the natural degradation of cyanide in gold mill effluents. Univ. of Arizona, Tucson, AZ, USA. (Mimiografado) 23 p.
- 68) SOUZA, A. 1961. Chelatometric determination of cyanide, thiocyanate and chloride in presence of one another. Talanta. 8: 782-84.
- 69) TÖTH, K. & PUNGOR, E. 1970. Determination of cyanides with ion-selective membrane electrodes. Anal. Chim. Acta. 51: 221-233.



NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE
TECNOLOGIA MINERAL

1. Flotação de Carvão: Estudos em Escala de Bancada - Antonio R. de Campos, Salvador L. M. de Almeida e Amílcar T. dos Santos, 1979. (esgotado)
2. Beneficiamento de Talco: Estudos em Escala de Bancada - Nelson T. Shimabukuro, Carlos Adolpho M. Baltar e Francisco W. Hollanda Vidal, 1979. (esgotado)
3. Beneficiamento de Talco: Estudos em Usina Piloto - Nelson T. Shimabukuro, Carlos Adolpho M. Baltar e Francisco W. Hollanda Vidal, 1979. (esgotado)
4. Flotação de Cianita da Localidade de Boa Esperança (MG) - Ivan O. de Carvalho Masson e Túlio Herman A. Luco, 1979. (esgotado)
5. Beneficiamento de Diatomita do Ceará - José A. C. Sobrinho e Adão B. da Luz, 1979. (esgotado)
6. Eletrorecuperação de Zinco: uma Revisão das Variáveis Influentes - Roberto C. Villas Bôas, 1979. (esgotado)
7. Redução da Gipsita com Carvão Vegetal - Ivan O. de Carvalho Masson, 1980. (esgotado)
8. Beneficiamento do Diatomito de Canavieira do Estado do Ceará - Franz Xaver H. Filho e Marcello M. da Veiga, 1980. (esgotado)
9. 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 dos S. Sobral, Ronaldo Luiz C. 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 M. 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 R. de Campos e Salvador L. M. 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 - Walter Shinzel e Regina Célia M. da Silva, 1981. (esgotado)
18. Aplicação de Petrografia no Beneficiamento de Carvão por Flotação - Ney Hamilton Porfírio, 1981.
19. Recuperação do Cobre do Minério Oxidado de Caraíba por Extração por Solventes em Escala Semipiloto - Ivan O. C. Masson e Paulo Sérgio 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, 1981. (esgotado)
22. Coque de Turfa e suas Aplicações - Regina Célia M. 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 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. Extrações por Solventes de Cobre do Minério Oxidado de Caraíba - Paulo Sérgio M. 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. (esgotado)
29. Recuperação de Prata de Fixadores Fotográficos - Luiz Gonzaga dos Santos Sobral e Marcus Granato, 1984. (esgotado)
30. Amostragem para Processamento Mineral - Mário V. Possa e Adão B. 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 R. 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. Carriso, 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 Luz Roberto Moura Valle, 1985.
37. Metalurgia Extrativa do Ouro - Marcus Granato, 1986. (esgotado)
38. Estudos de Flotação do Minério Oxidado de Zinco de Minas Gerais - Francisco W. Hollanda Vidal, Carlos Adolpho M. Baltar, José Ignácio de A. Gomes, Leonardo A. da Silva, Hedda Vargas Figueira, Adão B. da Luz e Roberto C. Villas Bôas, 1987
39. Lista de Termos para Indexação em Tecnologia Mineral - Vera Lúcia 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 A. Freitas Lins e Leonardo A. da Silva, 1987
42. Estudos Tecnológicos para Aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe-PI - Adão B. da Luz, Salvador L. M. de Almeida e Luciano Tadeu Silva Ramos, 1988.
43. Tratamento de Efluentes de Carvão Através de Espessador de Lamelas - Francisco W. 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 A. Freitas Lins, 1989. (esgotado)
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 R. de Campos, 1990
47. Influência de Algumas Variáveis Físicas na Flotação de Partículas de Ouro - Fernando A. Freitas Lins e Rupen Adamian, 1991.
48. Caracterização Tecnológica de Caulim para a Indústria de Papel - Rosa Malena Fernandes Lima e Adão B. da Luz, 1991.
49. Amostragem de Minérios - Maria Alice C. de Goes, Mário V. Possa e Adão B. da Luz, 1991.
50. Design of Experiments in Planning Metallurgical Tests - Roberto C. Villas Bôas, 1991. (esgotado)
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 B. da Luz e Ivan F. Pontes, 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 B. da Luz, Marcello M. 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. (esgotado)
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 Dionísia C. dos Santos e Vicente Paulo de Souza, 1992.
58. Caracterização Tecnológica do Minério Aurífero da Mineração Casa de Pedra-Mato Grosso - Ney Hamilton Porphírio 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.
61. Paládio: Extração e Refino, uma Experiência Industrial - Luiz Gonzaga S. Sobral, Marcus Granato e Roberto B. Ogando, 1992
62. Desempenho de Ciclones e Hidrociclones - Giulio Massarani, 1992.
63. Simulação de Moagem de Talco Utilizando Seixos - Regina Coeli C. Carriso e Mário Valente Possa, 1993.
64. Atapulgita do Piauí para a Indústria Farmacêutica - José Pereira Neto, Salvador L. M. de Almeida e Ronaldo de Miranda Carvalho, 1993.
65. Caulim: um mineral industrial importante - Adão B. da Luz e Eduardo C. Damasceno, 1993
66. Química e Tecnologia das Terras-Raras - Alcídio Abrão, 1994.
67. Tiouréia e Bromo como Lixivantes Alternativos à Cianetação do Ouro. Roberto de Barros E. Trindade, 1994.
68. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais - Adão Benvindo da Luz, 1994.
69. Caracterização Tecnológica de Lascas de Quartzo - Marília Inês Mendes Barbosa e Ney Hamilton Porphírio, 1994.
70. Froth Flotation: Relevant Facts and the Brazilian Case - Armando Corrêa de Araújo e Antônio Eduardo Clark Peres, 1995
71. Uma revisão da Síntese de Pós Cerâmicos Via Alcóxidos - Estudo de Caso: alcóxidos de Terras-Raras - Plínio Eduardo Praes e Maurício Moutinho da Silva, 1995.

**DETERMINAÇÃO
POTENCIOMÉTRICA DE
CIANETOS EM EFLUENTES
DE MINERAÇÃO****15** *Rozane Valente Martins*

MCT CNPq CETEM

**NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE
TECNOLOGIA AMBIENTAL**

1. Poconé: Um Campo de Estudos do Impacto Ambiental do Garmpo - Marcello M. da 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, Hêlcias B. de Pádua, Luiz Roberto M. Pedroso, Néelson 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. (esgotado)

2. 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, Néelson 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

3. Mercúrio na Amazônia: Uma Bomba Relógio Química? - Luis Drude Lacerda e Win Salomons, 1992.
4. Estudo dos Impactos Ambientais Decorrentes do Extrativismo Mineral e Poluição Mercúria no Tapajós - Pré-Diagnóstico - Rita Maria Rodrigues et al., 1994
5. Utilização do Aguapé no Tratamento de Efluentes com Cianetos - Marcus Granato, 1995
6. Are Tropical Estuaries Environmental Sinks or Sources? - Eghert K. Duursma, 1995.
7. Assessment of the Heavy Metal Pollution in a Gold "Garmpo" - Saulo Rodrigues Filho e John Edmund L. Maddock, 1995
8. Instrumental Multielement Analysis in Plant Materials - A Modern Method in Environmental Chemistry and Tropical Systems Research - Bernd Market, 1995
9. Heavy Metals in Estuarine Sediments: Mangrove Swamps of the Subaé and Paraguaçu Tributary Rivers of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil - J. F. Paredes, A. F. S. Queiroz, I. G. Carvalho, M. A. S. B. Ramos, A. L. F. Santos e C. Mosser, 1995.
10. Metais Pesados nas Sub-bacias Hidrográficas de Poconé e Alta Floresta - Saulo Rodrigues Pereira Filho, 1995
11. Diagnóstico Ambiental das Áreas Submetidas à Garimpagem de Ouro em Rio Preto - MG - Antonio José L. de A. Ramos e Saulo Rodrigues Pereira Filho, 1996
12. Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by a Brown Seaweed - Antonio Carlos A. da Costa, Luciana Maria S. de Mesquita e João Tomovsky, 1996.
13. Emissões de Mercúrio na Queima de Amálgama: estudo da contaminação de ar, solos e poeira em Poconé, MT - Alexandre Pessoa da Silva, Volney Câmara, Osmar da Cruz N. Nascimento, Lázaro J. Oliveira, Edinaldo C. Silva, Fátima Piveta e Paulo R. G. e Barrocas, 1996.
14. Desativação de Minas - Adão Benvindo da Luz e Eduardo Camilher Damasceno, 1996

**NOTAS SOBRE O
LABORATÓRIO DA
PRODUÇÃO MINERAL:
LPM/DNPM****10** *Hedda Vargas de O. Figueira*

MCT CNPq CETEM

**NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE
QUALIDADE E PRODUTIVIDADE**

1. Qualidade na Formulação de Misturas - Roberto C. Villas Bôas, 1992
2. La Importância del Método en la Investigación Tecnológica - Roberto C. Villas Bôas, 1992.
3. Normalización Minerometalúrgica e Integración Latinoamericana - Rômulo Genuíno de Oliveira, 1993
4. A Competitividade da Indústria Brasileira de Alumínio: Avaliação e Perspectivas - James M. G. Weiss, 1993.
5. O Gerenciamento Ambiental: Estudo de Caso de Cinco Empresas de Mineração no Brasil - José Antônio Parizotto, 1995.
6. Situação Atual e Perspectivas da Indústria Mineral no Brasil - Ulysses Rodrigues de Freitas, 1995
7. The Profile of the Brazilian Mining Professionals - Arthur Pinto Chaves, 1995.
8. Certification and Use of Reference Materials - Maria Alice C. de Goes, 1995.
9. Arranjos Ortogonais de Taguchi: os $L_n(2^k)$ - Roberto C. Villas Bôas, 1996.

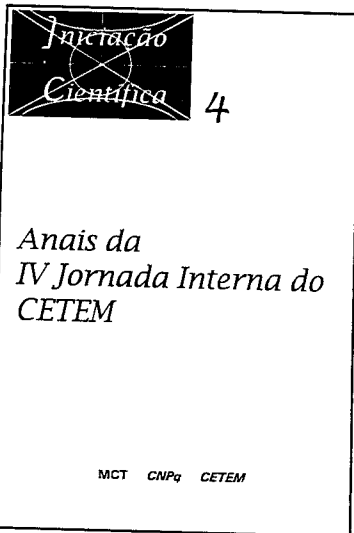
GESTÃO AMBIENTAL:
UMA AVALIAÇÃO DAS
NEGOCIAÇÕES PARA A
IMPLANTAÇÃO DA ISO 14.000

Gisela A. Pires do Rio

MCT CNPq CETEM

**NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE
ESTUDOS E DOCUMENTOS**

1. Quem e Quem no Subsolo Brasileiro - Francisco R. C. 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.
2. 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.
3. Mineração no Nordeste - Depoimentos e Experiências - Manuel Correia de Andrade. 1987. (esgotado)
4. Política Mineral do Brasil - Dois Ensaios Críticos - Osny Duarte Pereira, Paulo César Ramos de Oliveira Sá e Maria Isabel Marques. 1987. (esgotado)
5. A Questão Mineral da Amazônia - Seis Ensaios Críticos - Francisco R. C. Fernandes, Roberto Gama e Silva, Wanderlino Teixeira de Carvalho, Manuela Carneiro da Cunha, Breno Villas-Bôas. 1988. (esgotado)
6. Setor Mineral e Dívida Externa - Maria Clara Couto Soares. 1987.
7. 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)
8. A Questão Mineral na Constituição de 1988 - Fábio S. Sá Earp, Carlos Alberto K. de Sá Earp e Ana Lúcia Villas-Bôas. 1988. (esgotado)
9. Estratégia dos Grandes Grupos no Domínio dos Novos Materiais - Paulo Sá. 1989. (esgotado)
10. Política Científica e Tecnológica no Japão, Coreia do Sul e Israel. - Abraham Benzaquen Sicsú. 1989. (esgotado)
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. C. Fernandes e Irene C. de M. H. de Medeiros Portela. 1991. (esgotado)
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.
19. Uma Abordagem Crítica da Legislação Garimpeira: 1967-1989 - Maria Laura Barreto. 1993.
20. Some Reflections on Science in the Low-Income Economies - Roald Hoffmann. 1993. (esgotado)
21. Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados e reservas - Francisco Eduardo de V. Lápido Loureiro. 1994.
22. Aspectos Tecnológicos e Econômicos da Indústria de Alumínio. Marisa B. de Mello Monte e Rupen Adamian. 1994
23. Indústria Carbonífera Brasileira: conveniência e viabilidade - Gildo de A. Sá C. de Albuquerque. 1995
24. Carvão Mineral: Aspectos Gerais e Econômicos - Regina Coeli C. Carrisso e Mário Valente Possa. 1995.
25. "Sustainable Development: materials technology and industrial development in Brazil" - Roberto C. Villas Bôas. 1995
26. Minerais e Materiais Avançados - Heloísa Vasconcellos de Medina e Luis Alberto Almeida Reis. 1995
27. Poluição Mercurial: parâmetros técnico-jurídicos - Maria Laura Barreto e Anna Christiana Marinho. 1995.
28. Aspectos Técnicos e Econômicos do Setor de Rochas Ornamentais - Cid Chiodi Filho. 1995.
29. Mineração e Desenvolvimento Econômico: a questão nacional nas estratégias de desenvolvimento do setor mineral (1930-1964). Vol. 1 - Ana Lucia Villas-Bôas. 1995
29. Mineração e Desenvolvimento Econômico: o projeto nacional no contexto da globalização (1964-1994). Vol. II - Ana Lúcia Villas-Bôas. 1995.
30. Elementos Estratégicos e Geopolíticos da Evolução Recente dos Materiais - Sarita Albagli. 1996
31. A Produção de Fosfato no Brasil: uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas - Gildo de A. Sá C. de Albuquerque. 1996.
32. Pequena Empresa: a base para o desenvolvimento da mineração nacional - Gilson Ezequiel Ferreira. 1996.



NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

1. Anais da I Jornada Interna do CETEM, 1994.
2. Anais da II Jornada Interna do CETEM, 1995.
3. Anais da III Jornada Interna do CETEM, 1996

PUBLICAÇÕES AVULSAS EDITADAS PELO CETEM OU EM CO-EDIÇÃO

1. Programação Trienal: 1989/1991. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq), 1989
2. Manual de Usinas e Beneficiamento. Editor: Adão Benvindo da Luz, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq); 1989.
3. Garimpo, Meio Ambiente e Sociedades Indígenas. Organizadores: Lívia Barbosa, Ana Lúcia Lobato, José Augusto Drummond (CETEM/CNPq/EDUFF), 1992.
4. Programação Trienal: 1992/1994. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq).
5. Impactos Ambientais. Editores: H. Rattner (SPRU/USP/CNPq), 1993
6. Relatório de Atividades de 1993. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq), 1994.
7. Programação Trienal: 1995/1997. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq), 1995
8. Relatório Anual de Atividades 1994. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq), 1995
9. 2nd Swedish-Brazilian Workshop on Mineral Technology. Editores: Eric Forsberg and Roberto C. Villas Bôas, (CETEM/CNPq/LULEÁ/EPUSP), 1995
10. Tratamento de Minério. Editores: Adão B. da Luz, Lauro N. Costa, Mário Valente Possa e Salvador Luiz M. de Almeida, (CETEM/CNPq), 1995
11. Sustainable Development and the Advanced Materials: The Brazilian Case. Editor: Roberto C. Villas Bôas (IDRC/CRDI - CETEM/CNPq), 1995
12. The Future of Extractive Metallurgy. Editor: Roberto C. Villas Bôas, (Laval/CETEM), 1996.

Pedidos ao
CETEM / CNPq - Centro de Tecnologia Mineral
Biblioteca
Rua 4 - Quadra D - Cidade Universitária - Ilha do Fundão
21949-590 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil
Solicita-se permuta
We ask for interchange
